

**ZUR KATALYTISCHEN
WASSERDAMPFVERGASUNG VON KOHLE
BEI HOHEN DRÜCKEN**

**Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen — Nürnberg**

**zur Erlangung des Grades
DOKTOR—INGENIEUR**

**vorgelegt von
GÜNTHER WOYKE**

Erlangen 1975

ZUR KATALYTISCHEN WASSER -
DAMPFVERGASUNG VON KOHLE
BEI HOHEN DRÜCKEN .,

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt von

Günther Woyke

Erlangen, 1975



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: ..27..6..1975.....

Tag der Promotion: ..30..7..1975.....

Dekan: ..Prof.Dr.H.J.Schneider..

Berichterstatter: ..Prof.Dr.S.Peter.....

..Prof.Dr.H.Hofmann.....

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Peter ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. S. Peter danke ich für das interessante Thema und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Ich danke auch Herrn Lang, der mit großem Interesse hochwertige Arbeiten beim Bau der Versuchsgeschirre geleistet hat.

Mein besonderer Dank gilt dem Cusanuswerk für die Bereitstellung eines Stipendiums, das mir die Durchführung einer Promotion ermöglichte.

Erlangen, Juni 1975

G. Woyke

Digitized by the Internet Archive
in 2026

<u>Inhalt</u>	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung und Problemstellung	3
2. Physikalisch-chemische Grundlagen	6
2.1. Thermodynamik	6
2.2. Kinetik	8
2.3. Einfluß des Stofftransports auf die Vergasungsintensität	11
3. Stand der technischen Kohlevergasung	14
3.1. Autotherme Verfahren	14
3.1.1. Vergasung mit Luft	14
3.1.1.1. Drehrostgeneratoren	14
3.1.1.2. Winkler-Generatoren	15
3.1.2. Vergasung mit Sauerstoff und Dampf	15
3.1.2.1. Winkler-Generatoren	15
3.1.2.2. Koppers-Totzek-Verfahren	15
3.1.2.3. Synthane-Verfahren	15
3.1.2.4. Bi-Gas-Verfahren	16
3.1.2.5. Lurgi-Druckvergasung	16
3.2. Hydrierende Vergasung	16
3.3. Verfahren mit Wärmeträgern	16
3.3.1. CO ₂ -Acceptor-Verfahren	16
3.3.2. Asche-Klinker-Verfahren	17
3.3.3. Kellogg-Salzbad-Verfahren	17
3.4. Verfahren unter Einsatz von Kernenergie	17
3.5. Katalytische Verfahren	18
3.5.1. Beschleunigung der Vergasungsreaktionen durch Salze	18
3.5.2. Beschleunigung der Vergasungsreaktionen durch Metalledämpfe	20
4. Zur Löslichkeit von Salzen in hochverdichtetem Wasserdampf bei hohen Temperaturen	20

	Seite
5. Thermodynamische Rechnungen	24
5.1. Berechnung chemischer Gasgleichgewichte bei hohen Drücken	24
5.2. Berechnung der Reaktionsenthalpien bei Gleichgewichtszustand	37
6. Aufbau der Versuchsanordnung	39
6.1. Arbeitsprinzip	39
6.2. Beschreibung der Apparatur	39
6.3. Reaktor	43
6.4. Analytische Meßmethode	46
7. Messung der Konzentration von Kaliumhydroxid in hochgespanntem Wasserdampf	47
7.1. Meßapparatur	47
7.2. Versuchsdurchführung	49
7.3. Ergebnisse	50
8. Verwendete Substanzen	50
8.1. Materialeigenschaften der verwendeten Braunkohle	50
8.2. Materialeigenschaften von Steinkohlenkoks	52
8.3. Vergasungsmittel	52
9. Untersuchungen zur katalytischen Kohlevergasung	53
9.1. Versuchsdurchführung	53
9.1.1. Füllen des Reaktionsrohres mit Kohle	53
9.1.2. Zugabe des Vergasungsmittels	54
9.1.3. Temperaturführung	55
9.1.4. Entnahme der Reaktionsprodukte	56
9.1.5. Zeitlicher Versuchsablauf	56
9.1.6. Strömungsgeschwindigkeiten	56
9.2. Vergasung von Braunkohle	57
9.2.1. Gemessene Umsätze	57
9.2.2. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte	61

	Seite
9.3. Vergasung von Steinkohlenkoks	63
9.3.1. Gemessene Umsätze	63
9.3.2. Zusammensetzung der Reaktions- produkte	68
9.4. Einfluß von Silikaten auf die Ver- gasungsreaktionen	69
9.5. Änderung des Umsatzes und der Gaszu- sammensetzung bei Reduzierung der mitt- leren Strömungsgeschwindigkeit	72
9.6. Einfluß der Katalysatorkonzentration im Vergasungsmittel auf den Umsatz	74
10. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	76
11. Fehlerbetrachtung	86
12. Anhang	87
13. Literaturverzeichnis	93

Zusammenfassung

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Wasserdampfvergasung werden dem gegenwärtigen Stand entsprechend erörtert. Die wichtigsten Verfahren zur technischen Kohlevergasung werden beschrieben und die neuen Entwicklungstendenzen aufgezeigt. Dabei wird den Möglichkeiten der katalytischen Kohlevergasung besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Es wird auf das Verhalten von Wasserdampf bei hohen Drücken und hohen Temperaturen, insbesondere auf die Fähigkeit des komprimierten überkritischen Wasserdampfes, Salze aufzulösen, eingegangen.

Mit Hilfe eines Rechenprogramms wurden die Simultangleichgewichte der bei der Kohlevergasung entstehenden Gase im Temperaturbereich von 800°K bis 1100°K und Drücken bis zu 600 bar berechnet. Den Rechnungen wurde die Zustandsgleichung von Redlich und Kwong zugrunde gelegt. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden die Reaktionsenthalpien bei den jeweiligen Gleichgewichtszuständen ermittelt.

Eine Apparatur, mit der die Wasserdampfvergasung unter Druck untersucht werden kann, wird beschrieben. Mit der Apparatur können Versuche im Temperaturbereich von 850°K bis 1100°K bei Drücken bis zu 600 bar durchgeführt werden. Die Vergasung von Kohle erfolgt in der Apparatur bei kontinuierlichem Zusatz von Wasser bzw. von wässrigen Lösungen, die Katalysatoren enthalten. Die Analyse der entstehenden gasförmigen Produkte erfolgt mit Hilfe eines Gas-Chromatographen. Über die Ergebnisse von Vergasungsversuchen an Braunkohle und Steinkohlenkoks mit Wasser und wässrigen Lösungen verschiedener als Katalysatoren geeigneter Salze wird berichtet.

Die Untersuchung der Umsetzung von Braunkohle mit reinem Wasser zeigen, daß mit wachsendem Druck die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Dagegen wird bei Zugabe von Kaliumhydroxid

eine merkliche Reaktionsbeschleunigung erzielt, die mit dem Druck noch zunimmt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Vergasung von Steinkohlenkoks mit reinem Wasserdampf nimmt mit wachsendem Druck geringfügig zu. Die katalytische Wirkung von im Wasserdampf gelösten Salzen ist teilweise beträchtlich. Die Hydroxide der Alkalien sind dabei besonders aktiv. Die Aktivität nimmt von LiOH über NaOH zu KOH zu. Silikate wirken bei der Vergasung mit Wasserdampf inhibierend.

Der Katalysator wird offensichtlich von dem hochgespannten Wasserdampf gelöst und in der Gasphase zum Reaktionsort an die Kohlenoberfläche transportiert.

Die eingesetzten Katalysatoren begünstigen die Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxid.

Die Aschebestandteile der Kohle führen zu einer teilweisen Inaktivierung der Katalysatoren.

Ferner wird über die Messung der Konzentration von Kaliumhydroxid in hochgespanntem Wasserdampf berichtet. Eine starke Zunahme der Konzentration von Kaliumhydroxid in Wasserdampf mit steigendem Druck wird beobachtet.

1. Einleitung und Problemstellung

Die Kohle als Energieträger und Rohstoff gewinnt derzeit wieder weltweit an Bedeutung. Verursacht wurde der Aufschwung durch die Erdölverknappung infolge des rapid ansteigenden Verbrauchs in den Industrieländern und den in erster Linie politisch motivierten starken Preiserhöhungen bei Rohöl.

Neßen Erdöl und Kohle bieten sich derzeit als Energieträger noch Erdgas und Kernenergie an. Wegen der relativ geringen Reserven an Erdgas kann dieses einen gewissen Energieengpaß zwar kurzfristig überbrücken helfen, langfristig stellt es jedoch keinen Ersatz für Erdöl dar.

Kernenergie wird bisher fastausschließlich zur Erzeugung elektrischen Stromes verwendet.

Prozeßwärme, wie sie in der Grundstoffindustrie an vielen oft weit auseinanderliegenden Standorten benötigt wird, kann nach dem gegenwärtigen Stand der Technik nur in Ausnahmefällen durch Kernenergie gedeckt werden. Insbesondere durch die hohen Investitionen für Sicherheitsvorkehrungen wird erst der Betrieb von Großkraftwerken wirtschaftlich durchführbar. Für die hohen thermischen Belastungen, die allgemein von Großkraftwerken herrühren, kommen wiederum nur wenige Standorte in Frage.

Daher wird die Kernenergie auch in absehbarer Zukunft die fossilen Brennstoffe nur zum Teil ersetzen können. Kohlevorräte sind auf der Erde in reichem Maße vorhanden. Nach neuesten Schätzungen reichen sie beim Stand des derzeitigen Energieverbrauches 200 bis 500 Jahre. Große Vorkommen gibt es in den meisten Industrieländern, was ja eine wesentliche Grundlage für deren gewaltige Entwicklung in den letzten 200 Jahren war.

Energievorräte im eigenen Land machen politisch und wirtschaftlich unabhängiger und stabiler. Durch den starken Preisanstieg bei Erdölprodukten ist die Förderung von Kohle wirtschaftlich wieder interessant geworden, wenn auch die Kohle als Feststoff gegenüber dem pumpfähigen Erdöl und Erdgas verfahrenstechnisch schwieriger handhabbar ist. Dies wirkt sich besonders bei seiner Förderung im Untertagebau mit seinen aufwendigen personellen und energetischen Anforderungen aus. Zum anderen spielen die Transportkosten eine erhebliche Rolle, da die Kohle mit ihrem teilweise hohen Wasser- und Aschegehalt zudem noch ballasthaltig ist. Allerdings wird bereits die Beförderung von Kohlesuspension in Pipelines mit Erfolg durchgeführt.

Chemisch nicht vorbehandelte Kohle wird nur durch die direkte Verbrennung zur Energieverwertung herangezogen. Dies wirft jedoch besondere Probleme wegen der sich daraus ergebenden Umweltbelastung auf. So beträgt der Schwefelgehalt der Ruhrkohle bis zu 1%, und bei der Verbrennung wird dieser Schwefel ausnahmslos in Form von Schwefeldioxid an die Atmosphäre abgegeben. Bei unvollkommener Verbrennung entsteht Ruß, der in Großanlagen mittels Elektrofilter abgeschieden werden kann. Dieses Verfahren kommt jedoch bei Kleinverbrauchern nicht in Frage. Für private Haushaltungen ist die Kohle für Heizzwecke wegen der unbequemen Handhabung nicht zukunftsträchtig, selbst wenn auch die Lagerung gegenüber dem Heizöl völlig unproblematisch ist.

Man hat deshalb bereits vor über 100 Jahren damit begonnen, die Kohle einem Veredelungsprozeß zuzuführen. Die Umwandlung von Kohle in gasförmige oder flüssige Produkte ist verfahrenstechnisch möglich, wenn auch aufwendig.

Der Begriff Kohleveredlung umfaßt im wesentlichen vier große Arbeitsgebiete:

1. Schwelung und Verkokung
2. Hydrierung
3. Vergasung mit Wasserdampf
4. Extraktion

Während die Schwelung in der BRD keine praktische Bedeutung mehr hat, wird in den Kokereien der für die Eisenerzreduktion benötigte Koks erzeugt. Daneben fallen noch beträchtliche Mengen an gasförmigen und flüssigen Kohlewertstoffen an.

Bei der Kohlehydrierung werden auf direktem Weg flüssige Produkte erzeugt.

Der bei der Kohleextraktion anfallende aschearme Koks ist zur Herstellung von Elektrodenkoks geeignet.

Die Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch hat gegenwärtig in Südafrika praktische Bedeutung. Das dafür benötigte Synthesegas gewinnt man durch Vergasung von Kohle.

Nach dem 2. Weltkrieg wurde in Europa die Kohleveredlung nicht mehr wesentlich weiterentwickelt. Erst seit den jüngsten Versorgungsengpässen mit Erdöl mißt man insbesondere der Kohlevergasung wieder große Bedeutung bei und erwägt wieder den Bau von Gasgeneratoren. Alle bekannten Vergasungsverfahren setzen die Beherrschung sehr hoher Prozeßtemperaturen voraus, was sich als aufwendig erweist.

Es erhebt sich daher die Frage, ob es möglich ist, die hohen Vergasungstemperaturen durch geeignete Katalysatoren zu vermindern.

Da bei der heterogenen Reaktion zwischen Kohle und Wasserdampf der eigentliche Prozeß an der Grenzfläche fest/gasförmig stattfindet, entsteht das Problem, den Kontakt an den Reaktionsort zu bringen.

Bei Untersuchungen über Phasengleichgewichte bei hohen Drücken wurde festgestellt, daß sich schwerflüchtige Stoffe in komprimierten Gasen lösen können. Auch komprimierter, überkritischer Wasserdampf zeigt solche Eigenschaften; beispielsweise vermag er die Chloride von Alkalien in merklichen Mengen zu lösen. Es erschien daher von Interesse, zu untersuchen, ob man möglicherweise über die komprimierte Gasphase einen Katalysator an den Reaktionsort der heterogenen Vergasungsreaktion bringen kann.

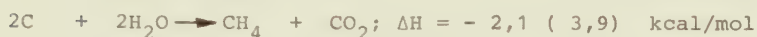
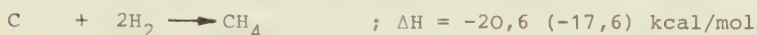
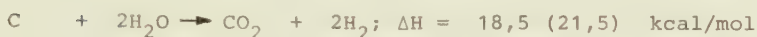
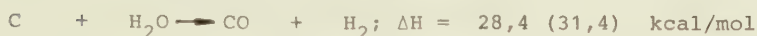
2. Physikalisch-chemische Grundlagen

2.1. Thermodynamik

Die bei der Kohlevergasung zu beobachtenden Reaktionen verlaufen teils exotherm, überwiegend jedoch endotherm. Infolge der hohen Aktivierungsenergien, die die Reaktionen hemmen, sind die Umsätze erst bei hohen Temperaturen von Bedeutung. Für die Berechnung der chemischen Gleichgewichte brauchen nur die Brutto-Umsatzgleichungen zwischen den Ausgangsstoffen und den stabilen Endprodukten berücksichtigt werden.

Die Reaktion von Kohle mit Wasserdampf zu CO_2 und CH_4 ist schwach exotherm. Doch gelingt diese Umsetzung zur Herstellung von Ersatzerdgas nicht in einem Schritt. Bei den hohen Vergasungstemperaturen entsteht in einer endothermen Reaktion zunächst ein Gasgemisch aus CO , CO_2 , H_2 und zu einem geringen Teil auch CH_4 . Bei der nachfolgenden Umsetzung von CO und H_2 zu CH_4 und H_2O wird ein Teil der Energie bei tieferen Temperaturen wieder frei, die bei den hohen Reaktionstemperaturen der Vergasung dem System zugeführt wurde. Der Wärmebedarf des 1. Reaktionsschrittes kann entweder durch Zufuhr von Wärme von außen oder durch die Teilverbrennung von Kohle mit Sauerstoff autotherm gedeckt werden.

Bei der Wasserdampfvergasung sind vor allem die folgenden heterogenen Reaktionen von Bedeutung:



Die angegebenen Reaktionsenthalpien [1] beziehen sich auf Kokskohlenstoff, die eingeklammerten auf Graphit. Daneben laufen noch eine Reihe homogener Reaktionen ab.

Mittels geeigneter Rechenmethoden [2] ist es möglich, das aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff, Methan und Wasser bestehende Simultangleichgewicht zu berechnen. Dieses Gleichgewicht ist stark temperatur- und druckabhängig. So nimmt mit wachsender Temperatur der CO_2 -Gehalt zugunsten des CO-Anteils stark ab. Auch sind die Konzentrationsänderungen bei Druckerhöhung beträchtlich, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist.

Bei Drücken oberhalb von etwa 30 bar muß das reale Verhalten der Gase berücksichtigt werden. Die Bildung der sich am stärksten real verhaltenden Komponente wird begünstigt.

Wegen der geringen Verweilzeit der Gase im Reaktionsraum und der Reaktionsträgheit der in Frage kommenden Brennstoffe, ist ein Umsatz bis zum Gleichgewicht im allgemeinen nicht realisierbar.

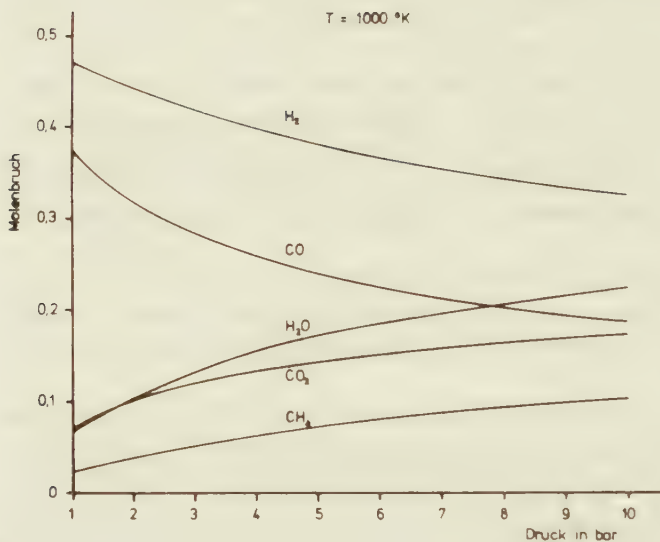


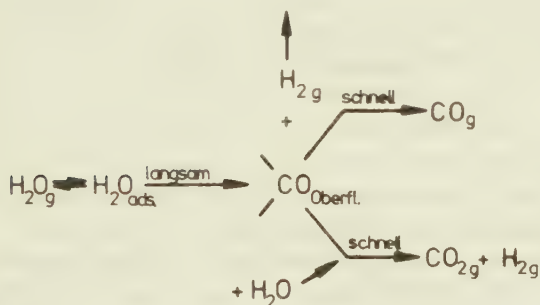
Abb. 1 Abhängigkeit der Molenbrüche der Gase im Gleichgewicht vom Druck.
 $T = 1000^{\circ}\text{K}$

2.2. Kinetik

Wie bereits bei der Erörterung der chemischen Gleichgewichte erwähnt, können bei der Vergasung von Kohle mit Wasserdampf eine große Anzahl von Primär- und Sekundärreaktionen ablaufen, und zwar sowohl in der homogenen Gasphase als auch an der Kohleoberfläche. Zum anderen können bestimmte Bestandteile der Asche die einzelnen Reaktionsmechanismen katalytisch beeinflussen. Auch die flüchtigen Bestandteile der Kohle bestimmen den Verlauf der Umsetzung [3]. Es ist deshalb noch nicht gelungen, für Kohlen beliebiger Herkunft ein einheitliches Reaktionsschema aufzustellen.

Wicke und Rossberg [4] kamen bei Untersuchungen an spektralreiner, graphitierter Kohle bei Normal- und Unterdruck und bei einer Temperatur von 1000°C bis 1200°C zu folgendem Ergebnis:

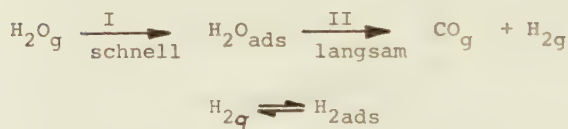
Zunächst wird ein H_2O -Molekül an der Kohleoberfläche adsorbiert. Der so entstandene Komplex zerfällt unter Bildung eines H_2 -Moleküls und einer oberflächlichen CO-Gruppe, die noch mit Hauptvalenzen im Graphitgitter verankert ist.



Der Zerfall des adsorbierten H_2O -Moleküls ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Vergasungsvorganges. Die CO-Gruppe desorbiert zu gasförmigem CO oder reagiert noch an der Kohleoberfläche mit weiterem H_2O zu CO_2 und H_2 . Ob dieses H_2O -Molekül neben der noch gebundenen CO-Gruppe ebenfalls adsorbiert sein muß, oder aus dem freien Gasraum kommt, konnte nicht geklärt werden. Die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes wird mit 56 kcal/mol angegeben. Die Verfasser schließen aus ihren Meßergebnissen weiterhin, daß von den nachgeschalteten Parallelreaktionen die CO-Desorption schneller

verläuft als die CO_2 -Bildung. Die aktiven Bezirke der Kohlenoberfläche sind noch bis zu Temperaturen von 1000°C mit H_2O -Molekülen adsorptiv gesättigt. CO kann zudem sekundär aus primär gebildetem CO_2 über die Boudouard-Reaktion entstehen.

Gadsby, Sykes, Lang, Hinshelwood [5] nehmen ebenfalls eine vorgelagerte H_2O -Adsorption an. Diese steht in Konkurrenz zu der Adsorption von H_2 , was damit die Reaktion hemmt.



Hinshelwood und Mitarbeiter errechneten für den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt II eine Aktivierungsenergie von 42 bis 65 kcal/mol, je nach Reinheit der Kohle.

Strickland und Constable [6] stellten fest, daß die Reaktion bei Temperaturen von unter 1200°C bezüglich des Wassers in nullter Ordnung verläuft. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch Meyer [7] und Sihvonen [8]. Beide Autoren geben an, daß die Desorption des Oberflächenoxids geschwindigkeitsbestimmend sei.

Über die Kinetik der Methan-Bildung gibt es sehr widersprüchliche Vorstellungen. Nach Hebden, Edge Foley [9] und Dent [10] bildet sich bei der Wasserdampfdruckvergasung das Methan hauptsächlich sekundär aus primär entstandenem Wasserstoff. Zielke und Gorin [11] kamen ebenfalls zu dem Ergebnis, daß Methan ausschließlich über die Reaktion $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ erzeugt wird. Becker [12] verneint dagegen die Möglichkeit der sekundär über Wasserstoff verlaufenden Methan-Bildung.

Besonders erwähnenswert erscheint hier die Arbeit von Hedden und Mienkina [13]. Sie untersuchten die Kinetik der Methan- und Kohlenmonoxid-Bildung aus Wasserdampf an spektralreiner Kohle und an Koks bei Temperaturen zwischen 950°C und 1150°C . Dabei wurden Drücke bis zu 50 bar angewandt. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß bei Temperaturen unter 1000°C die Methanbildung aus Wasserdampf durch Wasserstoff sehr stark gehemmt wird. Bei Temperaturen unter 950°C tritt zusätzlich eine Hemmung der Methanbildung aus Wasserstoff durch Wasser ein. Ausreichende Methanbildungsgeschwindigkeiten sind nach dieser Untersuchung erst bei Temperaturen über 1000°C zu erwarten. Bei den Versuchen mit aschereichem Koks wurde eine Beschleunigung bezüglich der Methan- und der Kohlenmonoxidbildung um das 30 - 40fache festgestellt. Das entspricht einer Senkung der Reaktionstemperatur um ca. 150°C gegenüber spektralreiner Kohle bei gleicher Umsatzgeschwindigkeit.

Aschebestandteile können die Vergasungsvorgänge je nach ihrer Natur beschleunigen oder verzögern, wie Kröger [3] ausführlich darlegt. Untersuchungen, die dazu molekular-kinetische Ansätze erlauben, sind noch nicht bekannt.

2.3. Einfluß des Stofftransportes auf die Vergasungsintensität.

Vor dem eigentlichen Vergasungsprozeß findet eine Entgasung der Kohle statt, bei der die flüchtigen Bestandteile ausgetrieben werden. In der Folge entsteht ein poröses Feststoffgefüge mit seiner äußeren und inneren Oberfläche. Damit eine chemische Reaktion ablaufen kann, müssen die Reaktanden bzw. die Reaktionsprodukte folgenden Weg durchlaufen:

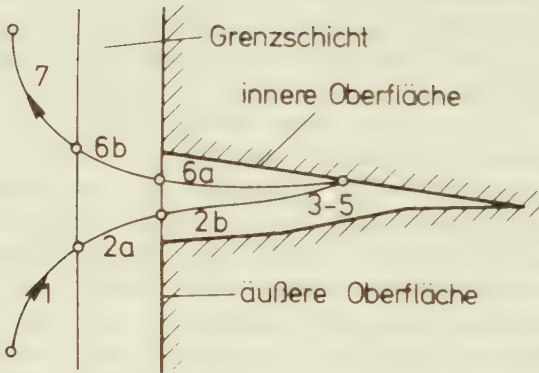


Abb. 2 Die sieben Schritte bei der heterogenen Reaktion.

- 1 - Transport des Reaktionspartners aus der Strömung an die hydrodynamische Grenzschicht.
- 2a - Diffusion des Reaktionspartners durch die Grenzschicht an die äußere Oberfläche des Kohlekorns.
- 2b - Diffusion von der äußeren an die innere Oberfläche des Kohlekorns.
- 3 - Chemisorption bzw. Adsorption des Reaktionspartners.
- 4 - Chemische Reaktion.
- 5 - Desorption des Reaktionsproduktes.
- 6a - Diffusion des Reaktionsproduktes von der inneren an die äußere Oberfläche des Kohlekorns.
- 6b - Diffusion des Reaktionsproduktes durch die hydrodynamische Grenzschicht.
- 7 - Transport des Reaktionsproduktes von der Grenzschicht in die Strömung.

Entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit ist stets der langsamste Teilschritt.

Trägt man die effektive Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur auf, so kann man drei Temperaturbereiche unterscheiden.

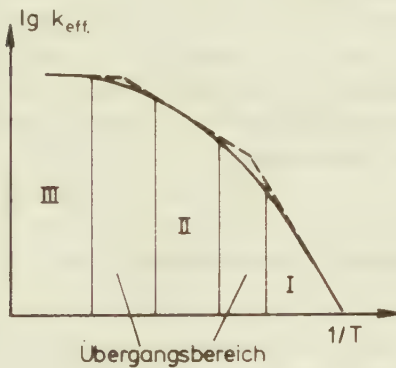


Abb. 3 Die drei charakteristischen Temperaturbereiche für die Umsetzung von Gasen mit einem porösen Feststoff.

Bei tiefen Temperaturen (Gebiet I) ist der chemische Umsatz im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit so gering, daß die Konzentration der gasförmigen Reaktanden auch im Innern des porösen Brennstoffs nicht abfällt. D.h., die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ist mit der chemischen identisch.

Infolge des schnelleren Umsatzes im Brennstoffinnern bei höheren Temperaturen (Gebiet II) sinkt die Konzentration der gasförmigen Reaktanden dort unter den Wert im freien Gasraum ab. Die innere Oberfläche wird nur noch zu einem Bruchteil ausgenutzt, da die Porendiffusion den Gastrans-

port behindert. Bei der Kohlevergasung erstreckt sich dieser Bereich etwa von 800°C bis 1400°C , also im Bereich der üblichen technischen Betriebstemperaturen[1].

Bei noch höheren Temperaturen (Gebiet III) wird der Kohlenstoffumsatz fast temperaturunabhängig. Hier wirkt sich die am Brennstoffstück anliegende hydrodynamische Gasgrenzschicht aus und bestimmt allein die effektive Reaktionsgeschwindigkeit.

Durch Verdichtung des Vergasungsmittels kann man i.a. den Umsatz in Gebiet I proportional dem Druck erhöhen, im Gebiet der Porendiffusion noch proportional zur Quadratwurzel aus dem Druck.

3. Stand der technischen Kohlevergasung

Bereits 1837 begann man in Frankreich mit dem Bau von Gasgeneratoren. Inzwischen wurden viele differenzierte Verfahren entwickelt, was sich weltweit in über tausend zu Patent angemeldeten Bauarten ablesen läßt. Es sollen deshalb hier nur Verfahren beschrieben werden, die heute noch diskutiert werden, bzw. in der Entwicklung stehen.

3.1. Autotherme Verfahren.

Autotherme Verfahren erlauben ein Arbeiten in einem weiten Temperaturbereich. Durch die hohen spezifischen Vergasungsleistungen sind diese Verfahren am weitesten verbreitet.

3.1.1. Vergasung mit Luft

3.1.1.1. Drehrostgeneratoren [1]

Diese Generatoren sind mit einem Kühlmantel umgebene Schachtöfen. Der Brennstoff wird von oben aufgegeben, während die mit Wasser angefeuchtete Luft von unten

eingebblasen wird. Ein Drehrost trägt am unteren Ende die Asche aus.

3.1.1.2. Winkler - Generatoren [1]

Winkler-Generatoren arbeiten auf der Basis der Wirbelschichttechnik. Zum Einsatz kommen nur reaktionsfähige Brennstoffe wie Braunkohle und junge Steinkohlen. Angefeuchtete Luft wird durch nach oben gerichtete Düsen eingeführt und sorgt für eine Verwirbelung der Brennstoffschicht.

3.1.2. Vergasung mit Sauerstoff und Dampf.

Die obengenannten Generatoren haben den Nachteil, daß durch den hohen Stickstoff-Anteil der Luft ein sehr kalorienarmes Gas entsteht. Der Einsatz moderner Luftzerlegungsanlagen ermöglichte es, Generatoren zu entwickeln, die mit Sauerstoff und Wasserdampf arbeiten.

3.1.2.1. Winkler-Generatoren [1]

Der obengenannte Winkler-Generator kann durch geringfügige Umbauten auch mit Sauerstoff und Wasserdampf betrieben werden.

3.1.2.2. Koppers-Totzek-Verfahren [14] [15] [16]

Bei diesem unter Normaldruck arbeitenden Verfahren wird Kohlenstaub mit Sauerstoff unter dem Zusatz von Wasserdampf in Vergaserköpfe eingedüst. Die Reaktion läuft in einer kurzen Flamme praktisch vollständig ab. Durch die in der Reaktionszone auftretenden hohen Temperaturen können auch reaktionsträge und backende Kohlensorten vergast werden.

3.1.2.3. Synthane-Verfahren [15] [16] [17]

Dieses Verfahren ist eine Weiterentwicklung des Winkler-Generators. Dabei wird die Kohle zur Erzielung

einer höheren Methan-Ausbeute nur zum Teil bei einem Druck von ca. 40 bar vergast. Eine Versuchsanlage ist derzeit im Bau.

3.1.2.4. Bi-Gas - Verfahren [15] [16] [17]

Feinkohle wird in einer ersten Stufe mit Sauerstoff und Wasserdampf in der Schwebe bei 1000°C und 70 bar vergast. In der zweiten Stufe wird die Frischkohle durch das in der 1. Vergasungsstufe an Wasserstoff angereicherte Gas hydrierend in der Schwebe vorvergast. Anschließend gelangt die Restkohle in die 1. Vergasungsstufe. Eine technische Versuchsanlage ist derzeit in Betrieb.

3.1.2.5. Lurgie-Druckvergasung [18] [19] [20] [21] [22]

Die Lurgi-Druckvergasung ist bereits technisch ausgereift und hat heute noch große Bedeutung in Südafrika. Die Kohle wird in ruhender Schüttung im Gegenstrom zu Sauerstoff und Wasserdampf bei einem Druck von 20 bis 30 bar und einer Temperatur von 900 bis 1000°C vergast. Die Ascheausbringung besorgt ein Drehrost. Durch die relativ hohe Methan-Bildung, die schwach exotherm verläuft, kann der Sauerstoffverbrauch merklich gesenkt werden.

3.2. Hydrierende Vergasung [15] [23] [16] [24] [17]

Das in den USA unter dem Namen HYGAS betriebene Projekt läuft seit 1971 im Versuchsbetrieb. Dabei reagiert mit Luft voroxidierte Kohle bei 70 bar mit Wasserstoff und Wasserdampf zunächst im freien Fall bei 700°C und dann im Wirbelbett bei 900°C . Der Restkoks, der ca. 45% der Ausgangskohle ausmacht, wird anschließend der Wasserstoff- bzw. der Energieerzeugung zugeführt.

3.3. Verfahren mit Wärmeträgern

3.3.1. CO_2 -Acceptor-Verfahren [16] [24] [17] [15]

Braunkohlenkoks wird in einer Wirbelschicht mit Wasserdampf vergast. Oben wird zusätzlich gebrannter Dolomit

eingeschleust. Die Reaktion mit im Reaktor entstandenem Kohlendioxid bringt die Wärme für die endotherme Reaktion von Kohle mit Wasserdampf auf. Infolge der Schwerkraft sinkt der mit CO_2 beladene Acceptor nach unten und wird zusammen mit Restkoks abgezogen. In einem Regenerator wird der Acceptor durch die Verbrennung des Kohlerückstandes wieder aufbereitet und fließt in den Generator zurück.

3.3.2. Asche-Klinker Verfahren [15] [17]

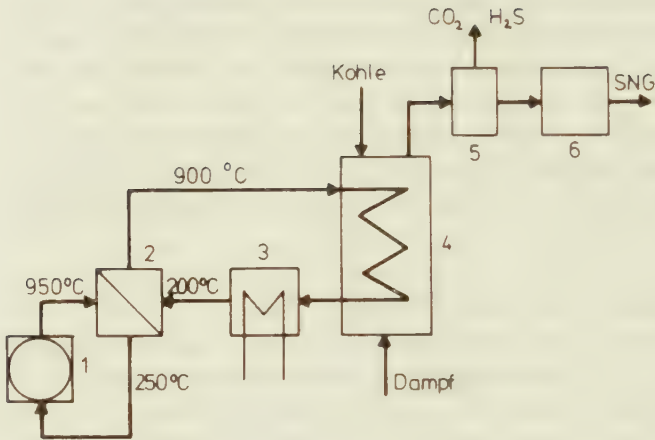
Bei diesem Verfahren wird die für die Vergasung benötigte Wärme in Form der Eigenwärme eines aus verklinkerter Asche bestehenden Feststoffes in den Reaktor gebracht. Die Aufheizung der Asche erfolgt durch die Verbrennung von Restkoks in einem zweiten Reaktor. Eine Versuchsanlage von Union Carbide/Batelle Memorial Institute ist derzeit im Bau.

3.3.3. Kellogg-Salzbad-Verfahren [15] [24]

Feinkohle wird mit Wasserdampf bei 30 bar in ein 980°C heißes Na_2CO_3 - Schmelzbad geblasen und dort teilweise vergast. Die Schmelze kommt anschließend in einen Verbrennungsreaktor, in dem die restliche Kohle mit Luft verbrannt wird. Die auf 1200°C erhitzte Schmelze fließt anschließend in den Vergasungsteil zurück.

3.4. Verfahren unter Einsatz von Kernenergie [25] [26] [27]

Vor allem in der Bundesrepublik Deutschland strebt man langfristig die Vergasung von Braun- und Steinkohlen unter Nutzung der Wärme aus Hochtemperatur-Kernreaktoren an. Die Kohle soll dabei in einem Wirbelbett bei einem Druck von 40 bar und bei Temperaturen von 750°C bis 900°C vergast werden. Eine Demonstrationsanlage ist für 1982 geplant.



- | | |
|--------------------|------------------|
| 1 Kernreaktor | 4 Generator |
| 2 Wärmeaustauscher | 5 Gaswäsche |
| 3 Dampf-Erzeuger | 6 Methanisierung |

Abb. 4 Schema einer Vergasungsanlage unter Einsatz von Prozeßwärme aus einem Kernreaktor.

Ein Problem stellt allerdings noch der die Prozeßwärme liefernde Kernreaktor dar, da die Heliumaustrittstemperaturen der zur Zeit gebräuchlichen Hochtemperaturreaktoren erst bei 850°C liegen. Es ist jedoch ein Kernreaktor in Entwicklung, der eine Heliumaustrittstemperatur von 950°C erreichen soll.

3.5. Katalytische Verfahren.

3.5.1. Beschleunigung der Vergasungsreaktionen durch Salze

Zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit der Kohle begann man schon frühzeitig an katalytisch arbeitende Verfahren

zu denken. Die Erfahrung zeigt nämlich, daß sowohl Menge als auch Zusammensetzung des Aschegehaltes erheblichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben.

Wegen der großen Zahl an diesbezüglichen Untersuchungen ist es hier nicht möglich, auch nur eine kurze Übersicht zu geben. Eine sehr gute Zusammenstellung findet sich in einer Veröffentlichung von Kröger [3].

Man kann feststellen, daß die beste katalytische Wirkung die Alkalisalze zeigen und zwar in der Reihenfolge Kalium-, Natrium-, Lithiumsalze. Auch die Art des Anions ist von Einfluß. So nimmt die Wirksamkeit von Hydroxid über Carbonat und Acetat zu Tartrat ab; Chloride und Sulfate sind ziemlich unwirksam.

Bei diesen Versuchen wurden der Kohle die anorganischen Zusätze beigemischt, die ca. 2% bis 20% des Kohleeinsatzes ausmachen. Es wurden auch schon Versuche angestellt, die Kohle vor der Vergasung mit dem Katalysator zu verkoken.

Das in der Asche reichlich vorhandene SiO_2 und Al_2O_3 inhibieren etwas die Vergasungsreaktionen. Ein Teil des Alkalis wird durch das SiO_2 und das Al_2O_3 der Asche chemisch gebunden. Bei gleichzeitigem Kalkzusatz kann dieser Alkaliverlust vermieden werden, da Erdalkalitionen die Alkalitionen in den Verbindungen mit den Oxiden des Aluminiums und Siliziums ersetzen.

Eine großtechnische Anwendung von derartigen katalytischen Verfahren ist nicht bekannt. Ein Nachteil ist, daß die großen Katalysatormengen einen hohen Aufwand zur Wiederaufbereitung erfordern und verstärkt Korrosionsgefahren bestehen.

3.5.2. Beschleunigung der Vergasungsreaktionen durch Metalldämpfe

Bei der Oxidation von Kohle konnten Verbindungen nachgewiesen werden [28], die sich aus Aschebestandteilen und Metalldämpfen bilden können. In einer Arbeit von Franke, Meraikib und Nefedow [29] wurde der Einfluß der Metalldämpfe von Zinn, Antimon, Thallium und Blei auf die Boudouard-Reaktion untersucht. Die Metalldämpfe schlagen sich bei Temperaturen von 800°C bis 1100°C in mikroskopisch fein verteilter Form auf den Kohlenstoffträgern nieder. Es wurde festgestellt, daß diese Metalldämpfe mit den Aschebestandteilen reagieren und die Vergasungsreaktionen beeinflussen können.

Es ergab sich, daß Thalliumdämpfe bei Gaskoks und bei Steinkohlenkoks die beste katalytische Wirkung zeigen. Die Reaktion wurde um das 2 - 3fache beschleunigt. Bei Braunkohlenkoks wirken Thalliumdämpfe eher leicht inhibierend. Die Dämpfe der anderen oben genannten Metalle sind katalytisch kaum aktiv. Lediglich bei Versuchen mit Braunkohlenkoks ist auffallend, daß Zinndämpfe leicht katalysieren, während Antimondämpfe die Reaktionen leicht inhibieren.

4. Zur Löslichkeit von Salzen in hochverdichtetem Wasserdampf bei hohen Temperaturen.

Bei überkritischen Temperaturen läßt sich Wasserdampf bis zu hohen Dichten komprimieren. Der mittlere Abstand der Moleküle verringert sich stark und wird schließlich mit dem Moleküldurchmesser vergleichbar. Damit befindet sich jedes Teilchen häufig im Kraftfeld seines Nachbarn. Sind in dem Gas Moleküle eines anderen Stoffes gelöst, so wirken auch hier zwischenmolekulare Kräfte. Bei starken Anziehungskräften können sich dabei Feststoffe in erheb-

lichen Mengen in dem dichten Gas auflösen. Da Wasserdampf eine hohe kritische Temperatur und hohen kritischen Druck hat, braucht man relativ hohe Drücke, um ihn hoch zu verdichten.

Zur Untersuchung der Löslichkeit von Salzen in Wasserdampf werden Kenntnisse über die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des reinen überkritischen Wassers benötigt. PVT-Daten bis 500 bar und Temperaturen bis 800°C finden sich in den VDI-Dampf Tafeln [30]. Kennedy und Mitarbeiter [31] [32] [33] führten Dichtemessungen bis 1400 bar durch. In Abb. 5 sind Ergebnisse der Autoren bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck dargestellt.

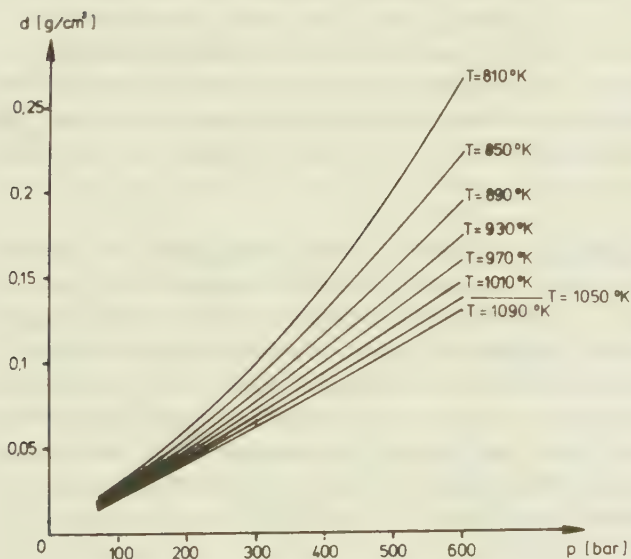


Abb. 5 Abhängigkeit der Wasserdampfdichte vom Druck bei verschiedenen Temperaturen.

Eine hohe Dielektrizitätskonstante ist entscheidend für die Ionendissoziation im überkritischen Bereich. Messungen sind bisher bei Temperaturen bis 500°C und Drücken bis 10000 bar bekannt [34] geworden. Mit Hilfe einer von Onsager und Kirkwood [35] aufgestellten Gleichung berechneten Franck [36] sowie Quist und Marshall [37] die Dielektrizitätskonstante von Wasser bis zu Temperaturen von 800°C und Dichten bis 1 g/cm^3 . Dabei zeigt sich, daß die extrem hohen Werte für Wasser auf niedrige Temperaturen und hohe Dichten beschränkt sind. So hat die Dielektrizitätskonstante bei 800°C und einer Dichte von $0,2\text{ g/cm}^3$ nur den Wert 2,2, bei Normalbedingungen dagegen ungefähr 80.

Die Viskosität hat großen Einfluß auf die Transportvorgänge sowohl bei der Massenströmung als auch bei der Diffusion gelöster Moleküle und Ionen. Messungen dazu sind nur bis 550°C bei Drücken bis 10000 bar bekannt. Berechnungen von Franck [39] haben ergeben, daß die Viskosität des überkritischen Wasserdampfes selbst bei Dichten um 1 g/cm^3 nur um das 3 bis 4fache größer ist als bei Atmosphärendruck.

Untersuchungen zur Löslichkeit von anorganischen Substanzen gingen vornehmlich von Mineralogen aus, da man annimmt, daß viele Erzlagerstätten unter Beteiligung wässriger Lösungen bei teilweise überkritischen Temperaturen und Drücken entstanden sind [40]. Diese Messungen erstrecken sich allerdings hauptsächlich auf erzbildende Oxide und einige Erdalkalisulfate. Auffallend ist dabei eine sehr hohe Löslichkeit von Siliziumdioxid in Wasserdampf [41] [42].

Technisch angewandt wird heute die hydrothermale Kristallzüchtung [43]. Von praktischer Bedeutung ist,

wenn auch als unerwünschte Nebenwirkung, die sogenannte Turbinenversalzung in Hochtemperaturwasserdampfkraftwerken. Dabei scheiden sich im Kesselspeisewasser gelöste Alkalisalze und Siliziumdioxid als störende Krusten dort ab, wo durch Temperaturerhöhung oder Druckverminderung die Dampfdichte abnimmt.

Die Alkalisalze zeichnen sich durch besonders gute Löslichkeit in hochgespanntem Wasserdampf aus. Kennedy und Sourirajan [44] haben einen großen Teil des Phasendiagramms für das System Kochsalz - Wasser untersucht. So enthält der Dampf im Dreiphasengleichgewicht bei 500°C und 330 bar ca. 0,024 Gewichts-% Natriumchlorid, die Flüssigkeit 56,1 %. Bei 1000 bar und 600°C können homogene Lösungen im überkritischen Bereich mehr als 20 Gewichts-% Natriumchlorid enthalten.

Leitfähigkeitsmessungen geben darüber Aufschluß [45] [46], wie stark die gelösten Salze in der überkritischen Lösung als Elektrolyte zu Ionen dissoziieren. Insbesondere Messungen an 0,001 molaren Kaliumchloridlösungen haben ergeben, daß eine merkliche Leitfähigkeit erst bei Dichten über 0,2 g/cm³ auftritt [47]. Franck [48] hat dazu folgende Vorstellung entwickelt: Bei kleinen Wasserdampfdichten bleiben die Ionen zu Molekülen vereinigt. Bei Erhöhung des Druckes bilden sich Ionenpaare. Das sind lockere Assoziate verschieden geladener Ionen unter Beteiligung von Wassermolekülen. Durch weitere Kompression werden die Ionen völlig hydratisiert.

Rechnerische Ansätze zur Bestimmung der Salzkonzentrationen in hochgespanntem Wasserdampf versuchten bereits Franck [49] und Jasmund [50]. Dabei gehorchen die Systeme Kaliumchlorid-Wasserdampf und Quarz - Wasserdampf annähernd der Beziehung

$$\log X_2 = a \cdot \log 1/V + b$$

X_2 bedeutet den Molenbruch des Gelösten, V das Molvolumen der Dampfphase, a und b temperaturabhängige Konstanten.

5. Thermodynamische Rechnungen.

5.1. Berechnung chemischer Gasgleichgewichte bei hohen Drücken.

Das Gasgleichgewicht der bei der Kohlevergasung beteiligten Komponenten Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser und Kohlenstoff kann bei Temperaturen über 900°K und geringen Drücken hinreichend genau mit dem idealen Gasgesetz beschrieben werden. Bei Drücken oberhalb von etwa 30 bar muß das reale Verhalten der Gase berücksichtigt werden.

Experimentelle Daten über das bei der Vergasungsreaktion mögliche Gasgleichgewicht bei den in dieser Arbeit angewandten hohen Drücken bis 600 bar liegen nicht vor. Ebenso sind entsprechende theoretische Berechnungen nicht bekannt. Für die Arbeit war es jedoch wichtig, ein Bild über die Gleichgewichtszusammensetzung des Reaktionsgemisches über einen weiten Druckbereich hinweg zu erhalten.

Zur Berechnung des Gasgleichgewichtes des obengenannten Systems unter hohen Drücken konnte auf ein von einem Mitarbeiter des Institutes entwickeltes Rechenprogramm zurückgegriffen werden [51]. Dieses Rechenprogramm arbeitet mit Hilfe der Zustandsgleichung von Redlich und Kwong. Es führte bereits beim Vergleich der Berechnung des Ammoniakgleichgewichtes $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$, des Methanolgleichgewichtes $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$, u.a. zu Ergebnissen, die mit den experimentellen Daten selbst bei Drücken von über 1000 bar befriedigend übereinstimmen.

Liegen die Temperaturen für das berechnete Gleichgewicht um 150°K über der höchsten kritischen Temperatur einer

der Komponenten, so können zuverlässige Ergebnisse mit Hilfe der aus den kritischen Daten ermittelten stoff-spezifischen Daten gewonnen werden [52].

Diese Bedingung ist im vorliegenden Fall erfüllt, da die im System höchste vorkommende kritische Temperatur die des Wassers mit $T_{\text{krit.}} = 648^{\circ}\text{K}$ ist, und die Berechnungen für Temperaturen oberhalb von 800°K durchgeführt werden.

Der Berechnung der chemischen Gleichgewichte liegen folgende thermodynamischen Beziehungen zugrunde:

$$\Delta G = \Delta G^+ + RT \sum v_i \ln a_i = 0$$

mit ΔG = freie Gibbssche Energie der Reaktion, ΔG^+ = freie Gibbssche Standardenergie, R = Gaskonstante, v_i = stöchiometrischer Koeffizient, a_i = Aktivität der Komponente i , T = absolute Temperatur. Daraus folgt:

$$\sum v_i \ln [a_i] = - \frac{\Delta G^+}{RT} = - \frac{\sum v_i \mu_{oi}}{RT} = \ln K^+ \quad (1)$$

(μ_{oi} = chemisches Potential der reinen Komponente i , K^+ = Gleichgewichtskonstante bei Standarddruck, $[a_i]$ = Gleichgewichtsaktivität der Komponente i). Werden die realen reinen Stoffe als Standardzustände gewählt, wie sie unter den gegebenen Bedingungen vorliegen, so gilt

$$a_i = \gamma_i x_i$$

(γ_i = Aktivitätskoeffizient, x_i = Molenbruch der Komponente i). Für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K vom Druck p gilt:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} = - \frac{\sum v_i V_{oi}}{RT} \quad (2)$$

(V_{oi} = Molvolumen der reinen Komponente i , ΔV = Volumenänderung pro Formelumsatz der Reaktion unter Standardbedingungen). Die Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten folgt der Beziehung:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{V}_i - V_{oi}}{RT} \quad (3)$$

($\bar{V}_i$ = partielles Molvolumen der Komponente i). Bei den beiden verschiedenen Drücken p und p^+ (p^+ = Standarddruck) ergibt sich aus Gl. (1) für die Gleichgewichtskonstanten K und K^+ der Ausdruck:

$$\begin{aligned} \ln K - \ln K^+ &= \sum v_i \ln [\gamma_i(p, x_i) x_i] - \sum v_i \ln [\gamma_i(p^+, x_i^+) x_i^+] = \\ &= \sum v_i \ln \frac{\gamma_i(p, x_i)}{\gamma_i(p^+, x_i^+)} + \sum v_i \ln \frac{x_i}{x_i^+} \end{aligned} \quad (4)$$

Daraus erhält man unter Berücksichtigung der Gln. (2) und (3)

$$\begin{aligned} - \int_{p^+}^p \frac{\sum v_i V_{oi}}{RT} dp &= \sum v_i \int_0^p \frac{\bar{V}_i(x_i) - V_{oi}}{RT} dp - \\ &\quad - \sum v_i \int_0^{p^+} \frac{\bar{V}_i(x_i^+) - V_{oi}}{RT} dp + \sum v_i \ln \frac{x_i}{x_i^+} \end{aligned}$$

oder, wenn p^+ , der Bezugsdruck, so gewählt wird, daß die idealen Gesetze gelten,

$$\sum v_i \ln \frac{x_i}{x_i^+} + \int_{p^+}^p \sum v_i \bar{V}_i(x_i) dp = 0, \quad (5)$$

$$\text{mit } x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} ; \quad x_i^+ = \frac{n_i^+}{\sum n_i^+} ; \quad n_i = n_i^+ + \lambda v_i$$

Ist p gegeben, dann muß die Reaktionslaufzahl λ so gewählt werden, daß Gl. (5) erfüllt ist. Aus λ und n_i^+ ergeben sich die n_i und weiter die x_i .

Bei N unabhängigen Reaktionen werden N Gleichungen der obigen Art erhalten. Die N Unbekannten sind $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N$. Können bei dem Bezugsdruck p^+ die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 gesetzt werden, so ist es möglich, mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K^+ die Gleichgewichtskonzentration zu ermitteln. Die Gleichgewichtskonstante kann aus den Standardwerten der thermodynamischen Funktionen für die einzelnen Komponenten nach der bekannten Beziehung

$$\ln K^+ = - \frac{\Delta G^+}{RT} = - \frac{\sum v_i H_i^+(\delta)}{RT} + \frac{\sum v_i S_i^+(\delta)}{R} + \\ + \frac{1}{RT} \int_{\delta}^T \int_{\delta}^T \frac{\sum v_i C_{pi}}{T} dT \quad (6)$$

gewonnen werden (δ = Standardtemperatur, H_i^+ = Standardenthalpie der Komponente i , S_i^+ = Standardentropie der Komponente i , C_{pi} = spezifische Wärme der Komponente i).

Die obigen Gleichungen eignen sich zur numerischen Berechnung der Zusammensetzung einer Gasmischung, die sich im chemischen Gleichgewicht befindet. - Sind die partiellen Molvolumina der Komponenten als Funktion von Druck, Temperatur und Zusammensetzung bekannt, d.h. ist eine leistungsfähige Zustandsgleichung vorhanden, so kann mit Hilfe dieser Gleichungen die Zusammensetzung einer Gasmischung, die sich im chemischen Gleichgewicht befindet, als Funktion von Druck und Temperatur berechnet werden.

Als geeignete Zustandsgleichung hat sich die von Redlich und Kwong bewährt; sie hat die Form

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V \cdot (V+b)}$$

Die Parameter a und b werden bei einem reinen Stoff aus den kritischen Daten bestimmt:

$$a = \frac{0,4278 R^2 \cdot T_{\text{krit.}}^{2,5}}{p_{\text{krit.}}} ; \quad b = \frac{0,0867 R \cdot T_{\text{krit.}}}{p_{\text{krit.}}}$$

Da außer den kritischen Daten, die für die hier interessierenden Stoffe bekannt sind, keine experimentell zu bestimmenden Daten nötig sind, ist die Handhabung dieser Gleichung sehr erleichtert.

Das Rechenprogramm erfordert neben der Eingabe der kritischen Temperaturen und der kritischen Drücke noch die Kenntnis von den Gleichgewichtskonstanten der zu behandelnden chemischen Gleichgewichte bei den jeweiligen Temperaturen unter Normaldruck.

Diese wurden nach der Gleichung

$K = \exp \left(- \frac{\Delta G_R}{RT} \right)$ ermittelt. Die jeweiligen Werte für die freien Reaktionsenthalpien ΔG_R wurden aus den freien Bildungsenthalpien ΔG_B der Komponenten berechnet. Die benutzten Größen für ΔG_B wurden aus dem Tabellenwerk von Stull, Westrum und Sinke [53] entnommen.

Es wurde der Rechnung ein Simultangleichgewicht zugrunde gelegt, das aus den Komponenten Methan, Wasserstoff, Äthan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser besteht, und folgende Gleichungen enthält.



Die für die jeweiligen Temperaturen berechneten Gleichgewichtskonstanten bei Normaldruck sind am Fuß der graphischen Darstellungen der Gasgleichgewichte (Abb. 6 bis Abb. 12) angegeben.

Bei der Aufstellung des Gleichgewichtssystems ist noch der Kohlenstoff als Feststoff zu berücksichtigen. Das Rechenprogramm läßt jedoch nicht zu, den Einfluß dieser Volumenänderung in die Rechnung miteinzubeziehen. Infolge der sehr geringen Volumenabnahme des Feststoffes bei seiner Vergasung und des geringen zu erwartenden Anteils der kohlenstoffhaltigen gasförmigen Bestandteile schien es selbst bei den höchsten Drücken von 600 bar der Rechnung zulässig, die Volumenänderung der festen Phase zu vernachlässigen.

Berechnet wurden die Gasgleichgewichte bei Drücken bis 600 bar und Temperaturen von 800°K bis 1100°K mit einem Temperaturschritt von je 50°K. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg mit Hilfe einer Rechanlage CDC 3300 ausgeführt.

In den Abb. 6 bis Abb. 12 sind die Molenbrüche der Komponenten als Funktion des Druckes bei jeweils einer Temperatur aufgetragen. Es ist festzustellen, daß der Anteil des Wasserdampfes mit steigendem Druck stark zunimmt, dagegen ist eine starke Abnahme von H_2 und CO zu bemerken. Bei Temperaturen unter 900°K verschwindet CO bei über 100 bar fast vollständig. Die Änderungen der Konzentrationen von CH_4 und CO_2 können über den gesamten dargestellten Druckbereich als gering bezeichnet werden. Eine Aufnahme

der Werte für C_2H_6 in die Diagramme war nicht möglich, da der berechnete Anteil am Gleichgewicht sehr gering ist. So bewegten sich die Molenbrüche für C_2H_6 selbst bei sehr hohem Druck nicht über $x = 6 \cdot 10^{-5}$ hinaus.

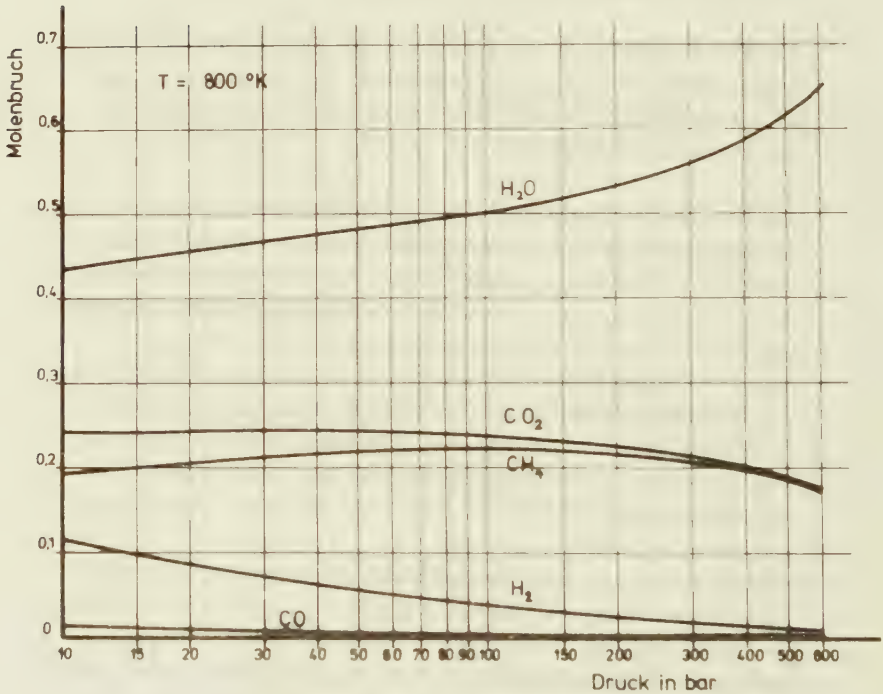


Abb. 6 Gasgleichgewicht bei $T = 800^\circ K$

Gleichgewichtskonstanten bei Normaldruck:

$\lg K \text{ (I)} = -0,754$; $\lg K \text{ (II)} = -1,358$

$\lg K \text{ (III)} = -0,601$; $\lg K \text{ (IV)} = -10,96$

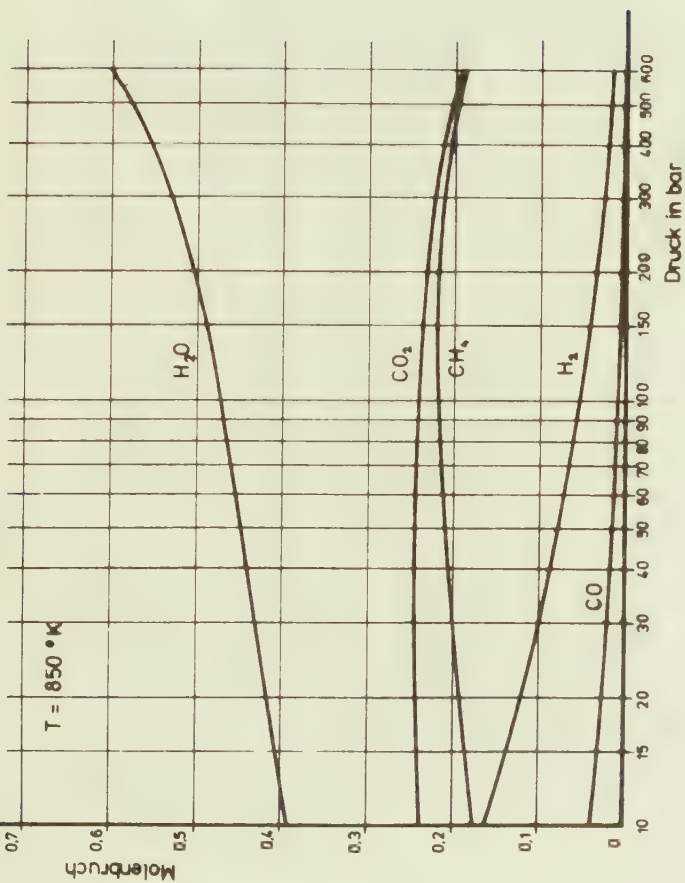


Abb. 7 Gasgleichgewicht bei $T = 850^{\circ}\text{K}$

Gleichgewichtskonstanten bei Normaldruck: $\lg K(\text{I}) = -0,3728$; $\lg K(\text{II}) = -0,8368$
 $\lg K(\text{III}) = -0,5567$; $\lg K(\text{IV}) = -10,3018$

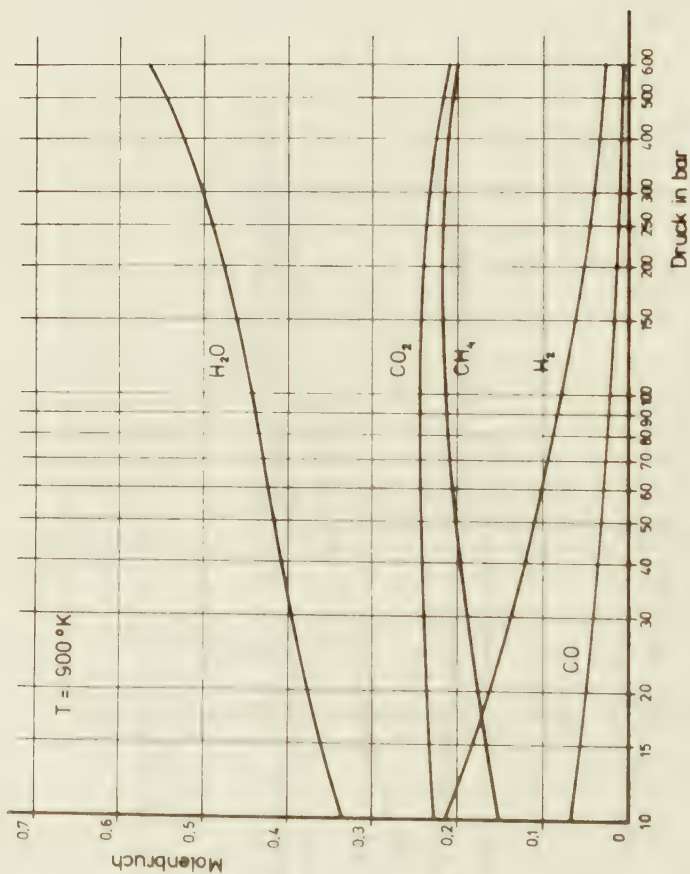


Abb. 8 Gasgleichgewicht bei $T = 900^{\circ}\text{K}$

Gleichgewichtskonstanten bei Normaldruck: $\lg K(\text{I}) = -0,034$; $\lg K(\text{II}) = -0,374$

$\lg K(\text{III}) = -0,5173$; $\lg K(\text{IV}) = -10,3018$

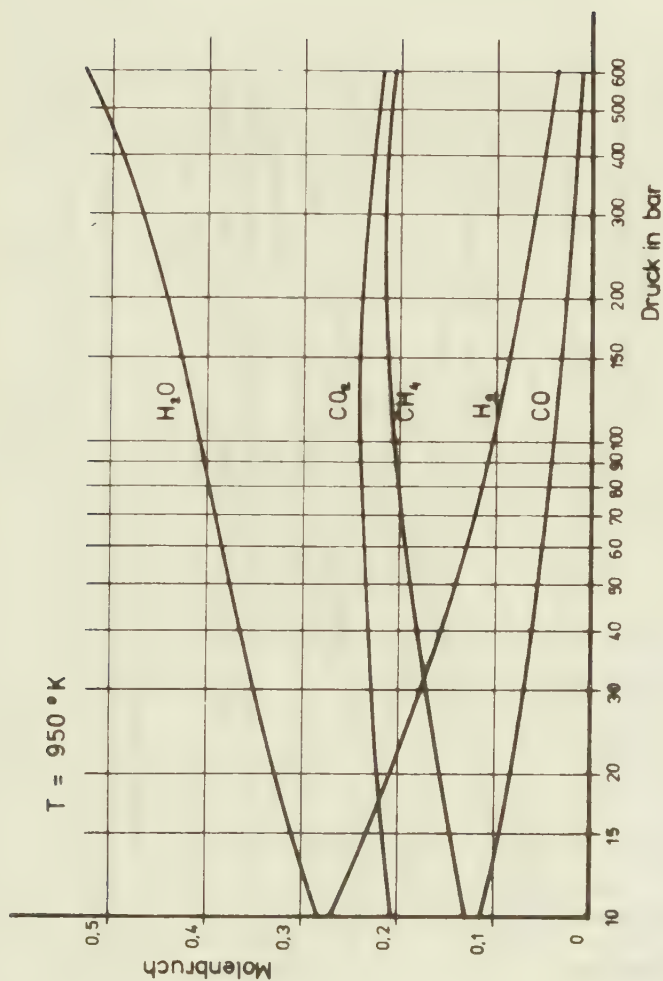


Abb. 9 Gasgleichgewicht bei $T = 950^{\circ}\text{K}$

Gleichgewichtskonstanten bei Normaldruck: $\lg K(\text{I}) = 0,275$; $\lg K(\text{II}) = 0,0426$
 $\lg K(\text{III}) = -0,481$; $\lg K(\text{IV}) = -10,018$

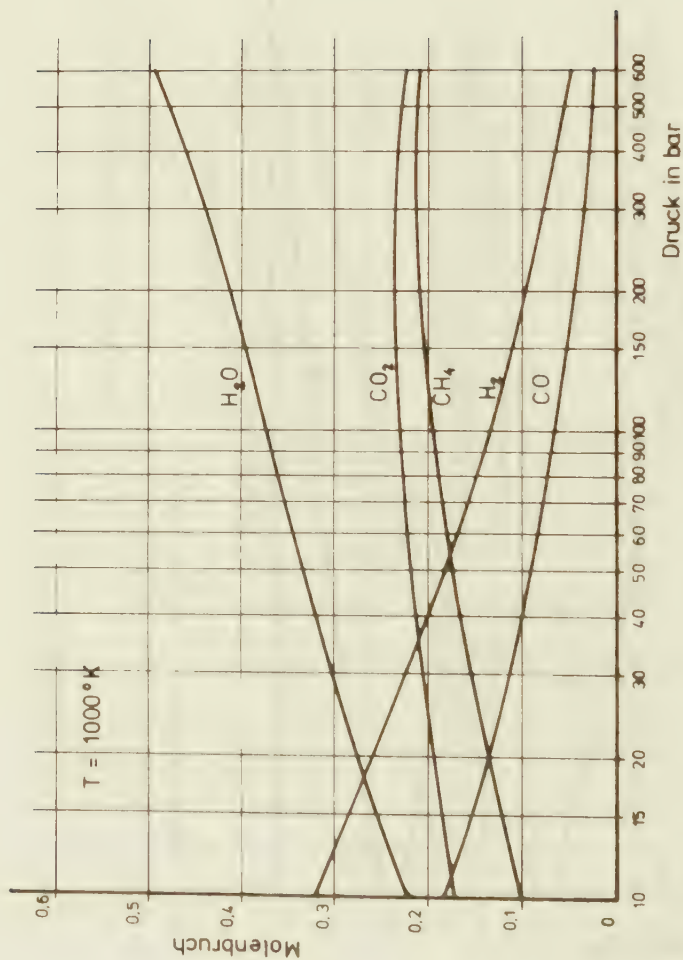


Abb. 10 Gasgleichgewicht bei $T = 1000^{\circ}\text{K}$

Gleichgewichtskonstanten bei Normaldruck: $\lg K(\text{I}) = 0,533$; $\lg K(\text{II}) = 0,426$

$\lg K(\text{III}) = -0,448$; $\lg K(\text{IV}) = -9,763$

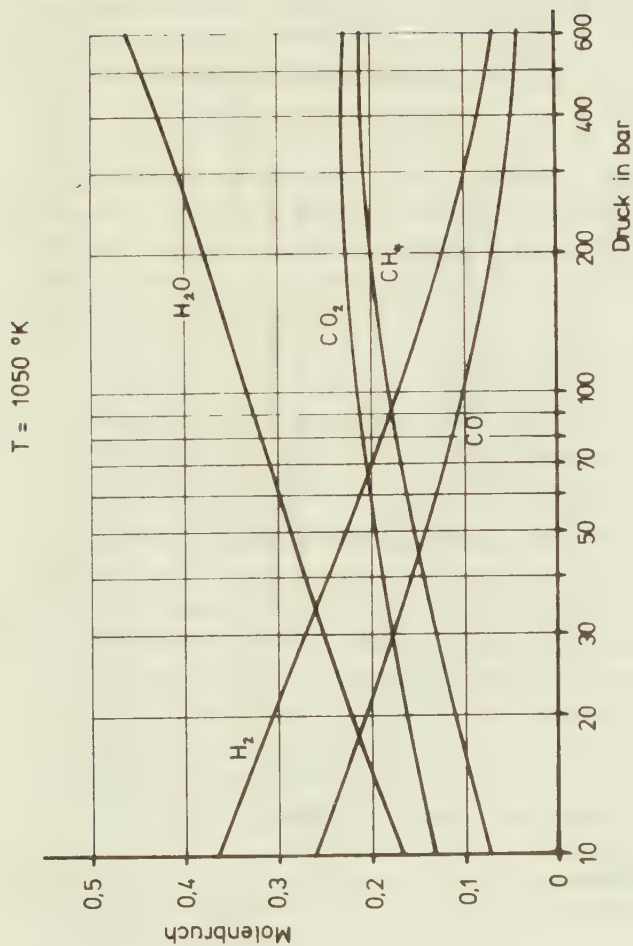


Abb. 11 Gasgleichgewicht bei $T = 1050^{\circ}\text{K}$

Gleichgewichtskonstanten bei Normaldruck: $\lg K(\text{I}) = 0,804$; $\lg K(\text{II}) = 0,758$
 $\lg K(\text{III}) = -0,425$; $\lg K(\text{IV}) = -9,551$

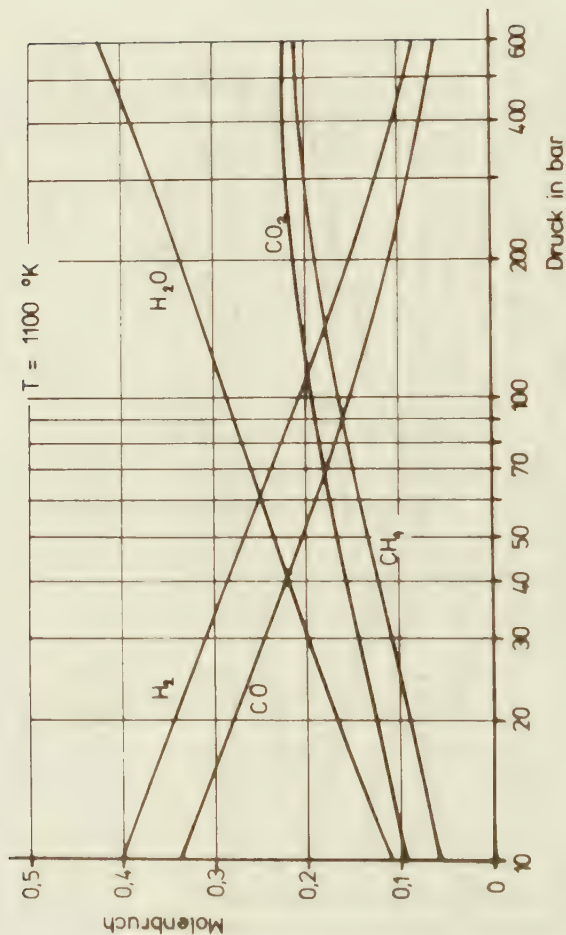


Abb. 12 Gasgleichgewicht bei $T = 1100^{\circ}\text{K}$

Gleichgewichtskonstanten bei Normaldruck: $\lg K(\text{I}) = 1,046$; $\lg K(\text{II}) = 1,07$

$\lg K(\text{III}) = -0,39$; $\lg K(\text{IV}) = -9,117$

5.2. Berechnung der Reaktionsenthalpien bei Gleichgewichtszustand.

Aus den in Kap. 5.1. berechneten Gaszusammensetzungen bei Gleichgewicht wurden die Reaktionsenthalpien berechnet, die nötig sind, um aus Kohlenstoff (graphitische Modifikation) und Wasserdampf einen Normkubikmeter trockenen Gases zu erzeugen.

Dabei wurden bei jeweils einer Temperatur schrittweise bei den Drücken 10, 20, 30, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 und 600 bar die Bildungsenthalpien der Komponenten gemäß ihrem Anteil an der Gleichgewichtszusammensetzung für ein Mol berechnet.

Bei Reaktionsbeginn betrug der Molenbruch des Wasserdampfes $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. Da zur Bildung der Reaktionsprodukte Wasserdampf verbraucht wird, wurde zur Berechnung der Reaktionsenthalpie entsprechend die Bildungsenthalpie des Restanteils $1 - x_{\text{H}_2\text{O}}$ herangezogen. Die Summe der Bildungsenthalpien ergeben die Reaktionsenthalpie für ein Mol der Gaszusammensetzung. Nach Abzug des im Gasgemisch noch vorhandenen Volumenanteils des nicht umgesetzten Wasserdampfes wurde die Reaktionsenthalpie eines Normkubikmeters des restlichen Gasgemisches berechnet.

Die Werte der zur Umrechnung benötigten molaren Bildungsenthalpien wurden ebenfalls dem weiter oben erwähnten Tabellenwerk [53] entnommen.

Abb. 13 zeigt deutlich eine Verminderung der zuzuführenden Reaktionswärme bei zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur.

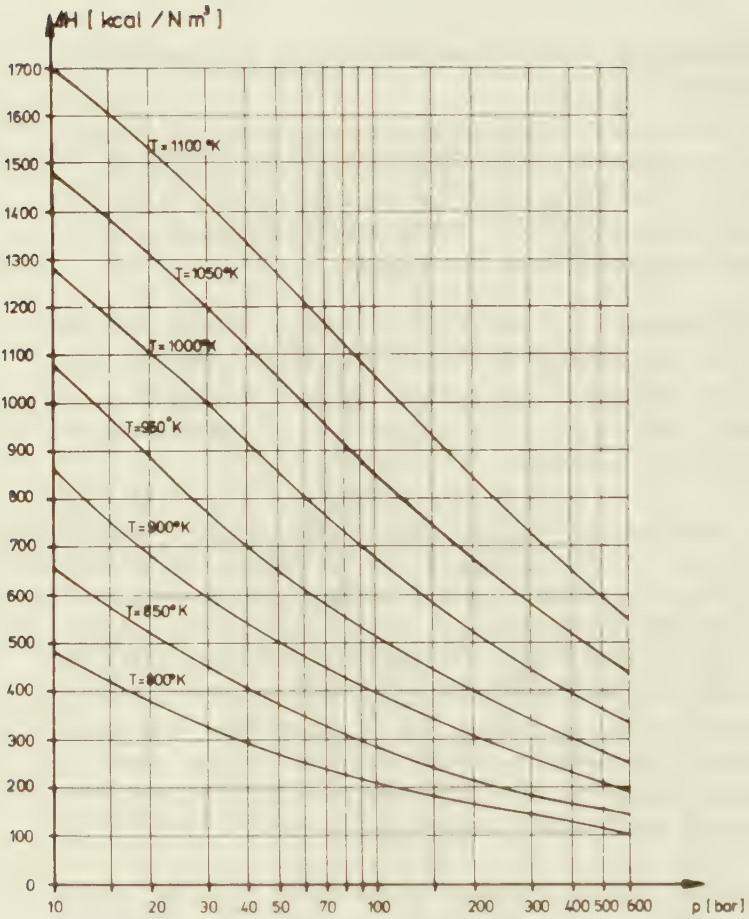


Abb. 13 Abhängigkeit der Enthalpien zur Bildung des trockenen Gases aus Graphit und Wasserdampf bei Gleichgewichtszusammensetzung vom Druck.

Da bei der Vergasung Gleichgewichtszustände nicht erreichbar sind und insbesondere die Methanausbeute wesentlich geringer ausfällt, als diese Berechnungen vielleicht glauben machen, sind die effektiven Reaktionsenthalpien höher anzusetzen.

6. Aufbau der Versuchsanlage.

6.1. Arbeitsprinzip.

Zunächst soll kurz das Arbeitsprinzip der Versuchsanlage, wie sie in Abb. 14 schematisch dargestellt ist, erläutert werden.

Heißer Wasserdampf wird in ein mit Kohle gefülltes Reaktionsrohr eingeleitet. Das Reaktionsrohr wird durch elektrische Heizung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach erfolgter Umsetzung werden die Reaktionsprodukte und nicht reagierter Wasserdampf stetig abgezogen und analysiert.

6.2. Beschreibung der Anlage.

Aus einer Vorratsflasche (1) gelangt Stickstoff über einen Druckminderer (2) zu dem Membrankompressor (3). Der Kompressor des Fabrikats Hofer/Mülheim, Typ Hochdruck-Membran - Umfüllkompressor 500 MKU 01 ist für einen Druck von 500 bar ausgelegt und kann kurzzeitig auch mit 600 bar betrieben werden. Membrankompressoren haben den Vorzug, daß eine Überschreitung des eingestellten Drucks nicht möglich ist und somit aufwendige Sicherheitsvorkehrungen entbehrlich sind.

Reicht der Flaschendruck zur Durchführung von Versuchen bei niedrigerem Druck aus, kann auf die Zuschaltung des

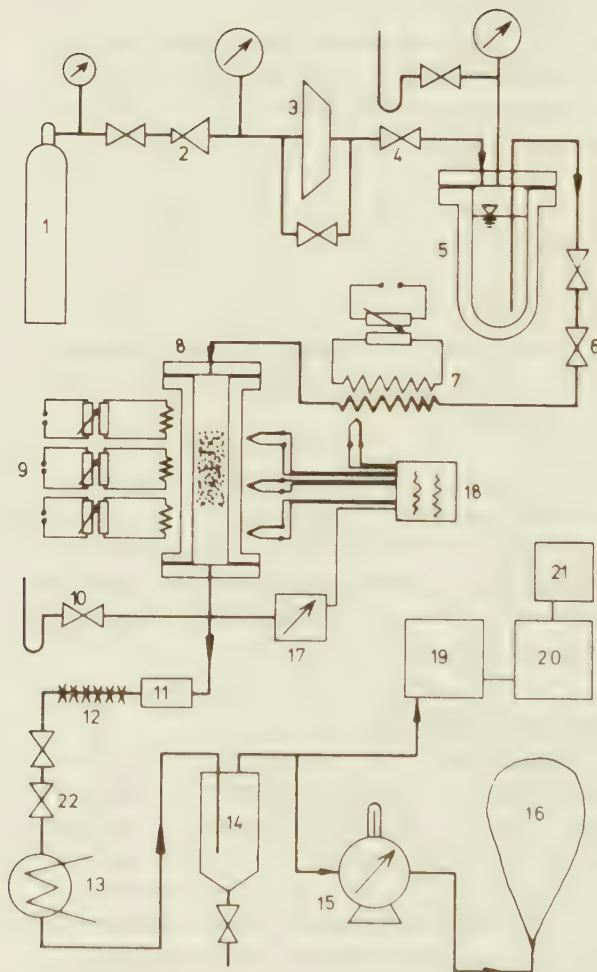


Abb. 14 Schematische Versuchsanordnung für die Kohlevergasung

(Beschriftung umseitig!)

Beschriftung zu Abb. 14

1 Stickstoffflasche	12 Beheizte Leitung
2 Druckminderer	13 Kühler
3 Membrankompressor	14 Abscheider
4 Ventil	15 Gaszähler
5 Vorratsbehälter	16 Auffangbehälter
6 Feinreguliertventil	17 Druckmeßumformer
7 Wärmeaustauscher	18 Mehrfachdrucker
8 Reaktionsrohr	19 Gaschromatograph
9 Heizung	20 Integrator
10 Entlüftung	21 Schreiber
11 Filter	22 Feinreguliertventil

Kompressors verzichtet werden. Aus diesem Grunde ist eine absperrbare Umgehungsleitung eingebaut.

Der Stickstoff gelangt durch Ventil (4) in den Vorratsbehälter (5). Dieser Druckbehälter hat ein Volumen von 2000 cm^3 und wird vor Versuchsbeginn mit Wasser oder einer verdünnten wässrigen Lösung des Katalysators gefüllt.

Durch ein Tauchrohr strömt die Flüssigkeit über ein Absperrventil und ein Feinreguliertventil (6) in den Wärmeaustauscher (7). Die Art dieser Förderung hat gegenüber einer Flüssigkeitspumpe den Vorzug, daß durch das Gaspolster über der Flüssigkeit kleine Druckschwankungen, die vom Kompressor herrühren, ausgeglichen werden. Zudem können auch stark korrosive Medien gefördert werden, ohne eine Pumpe über Gebühr zu belasten.

Der Wärmeaustauscher (7) besteht wie auch alle anderen Druckleitungen aus einem Edelstahlrohr (Werkstoffnummer 4571) mit einem Außendurchmesser von 3,2 mm und einem Innendurchmesser von 1,5 mm. Dieses Rohr ist auf eine Länge von 2 m mit vier Heizschnüren umwickelt. Die Heizleistung der Schnüre beträgt maximal 2400 Watt und kann über einen Energieregler stufenlos geregelt werden. Es werden damit Temperaturen von über 800°C erreicht. Ein am Ende des Wärmeaustauschers eingebautes Thermoelement dient zur Kontrolle der Temperatur. Aus dem Wärmeaustauscher (7) strömt der Wasserdampf in den Reaktor (8), der im nachfolgenden Kapitel näher beschrieben wird. Nach erfolgter Umsetzung gelangen die Reaktionsprodukte in das Filter (11), in dem die aus der Kohleschüttung mitgerissenen festen Bestandteile abgeschieden werden. Um ein Verstopfen durch hochsiedende Bestandteile zu vermeiden, wird die Produktleitung (12) mittels einer Heizbandage beheizt.

Der Produktstrom wird durch das Feinregelventil (22) entspannt und in einem Glaskühler (13) auf Zimmertemperatur gebracht. In einem Abscheider (14) erfolgt die Auftrennung in flüssige und gasförmige Bestandteile.

Die volumetrische Messung der nicht kondensierten Gase besorgt ein nasser Experimentiergaszähler, und das Gas wird schließlich in einem Ballon aus PVC-Folie aufgefangen. Die Messung aller Temperaturen erfolgt durch Ni-Cr-Ni-Miniaturthermoelemente der Firma Philips (Typ CA 4S 1000).

Der im Reaktor herrschende Druck wird mit Hilfe eines Druckmeßumformers (17) der Firma Hartmann & Braun gemessen. Sämtliche Meßgrößen von Druck und Temperatur werden von einem Vielfachdrucker (18) der Marke Siemens (Typ Kompensograph I P) registriert.

6.3. Reaktor.

Für die Vergasungsversuche mit Braunkohle stand ein Kontaktrohr der Fa. Hofer/Mülheim zur Verfügung, das für Drücke bis 500 bar bei Temperaturen von 650°C ausgelegt war. Das Reaktionsrohr ist schematisch in Abb. 15 dargestellt. Das geschmiedete und aus dem Vollen gedrehte Rohr, sowie die Deckel, Flansche und Dehnbolzen bestehen aus Sonderstahl der Werkstoffnummer 4988. Das Kontaktrohr wird von den beiden Deckeln mit Hilfe von Einfachkonusdichtungen abgedichtet. Das Volumen des Behälters beträgt ca. 500 cm³, die Länge 1000 mm, der Außendurchmesser 64 mm und der Innendurchmesser 27 mm.

Die Beheizung des Reaktionsrohres erfolgt elektrisch durch drei Heizmanschetten mit einer Leistung von je 3 kW. Jede Heizung läßt sich individuell stufenlos über einen Transformator von Hand regeln.

Zwecks Zuführung der Reaktanden und Abführung der Reaktionsprodukte sind beide Deckel axial mit Bohrungen von 14 mm Durchmesser versehen. In die Deckel sind Verschlußstopfen eingeschraubt, durch die die Zu- bzw. Ableitung und die Schutzrohre geführt werden. Zu diesem Zweck ist der Stopfen, der die Zuleitung und die Schutzrohre aufnimmt, mit vier Bohrungen von je 3,3 mm Durchmesser und der Stopfen mit der Ableitung mit einer Bohrung gleichen Durchmessers versehen. In diese Bohrungen sind Kapillarrohre mit einem Außendurchmesser von 3,2 mm und einem Innendurchmesser von 1,5 mm mit einem Hochtemperaturhartlot eingelötet. Die Schutzrohre ragen 460 mm, bzw. 680 mm und 820 mm in den Reaktionsraum und sind mit dem o.g. Lot verschlossen. Die Zu- und Ableitung für die Reaktionsteilnehmer ragen jeweils 50 mm in den Reaktionsraum.

Zum Schutz der Wandung des Druckbehälters vor unvorhergesehenen Kälteschocks, die durch Temperaturschwankungen bei der Zugabe des Vergasungsmittels eintreten könnten, ist das Reaktionsgefäß wahlweise mit einem dünnwandigen Edelstahlrohr (Werkstoffnummer 4301) oder mit einem Kupferrohr mit einem Innendurchmesser von 20 mm ausgestattet. Im unteren Ende dieses Schutzmantels steckt ein ca. 100 mm langes Edelstahlrohr, das einen Rost aus feinmaschigem Edstahlgewebe trägt. Auf diesem Rost kommt dann die Kohleschüttung zu liegen.

Da die Experimente Drücke bis 600 bar bei Temperaturen von 700°C erforderten, ist das Reaktionsrohr aus Sicherheitsgründen in einer explosions sicheren Box untergebracht. Die Steuerung erfolgt mittels Fernbedienung.

Nach Abschluß der Versuchsreihe mit Braunkohle war das Reaktionsrohr durch die offensichtliche Überbeanspruchung stark korrodiert und nicht mehr verwendungsfähig.

Für die Versuche mit Drücken bis 500 bar bei Temperaturen bis 820°C, die für die Untersuchung der Vergasung von Steinkohlenkoks nötig sind, war kein entsprechendes Reaktionsrohr im Handel erhältlich. Deshalb wurde ein Reaktionsrohr aus einem geschmiedeten Hohlstahl (Werkstoffnummer 4571) hergestellt. Seine Länge beträgt 1000 mm, sein Außendurchmesser 51 mm und sein Innendurchmesser 25 mm.

Die Flanschen und die Dichtkonen des Rohres wurden so gestaltet, daß die Deckel des vorher verwendeten Kontaktrohres wieder gebraucht werden konnten. Ebenfalls konnten die Heizmanschetten wieder eingesetzt werden. Die Innenausstattung des Reaktionsrohres erfolgte entsprechend der ersten Ausführung.

- 1 Verschlußstopfen
- 2 Deckel
- 3 Flansch
- 4 Elektrische
Heizung
- 5 Zuleitung
- 6 Schutzmantel
- 7 Reaktionsrohr
- 8 Schutzrohre für
Thermoelemente
- 9 Rost
- 10 Rostträger
- 11 Entnahmeleitung

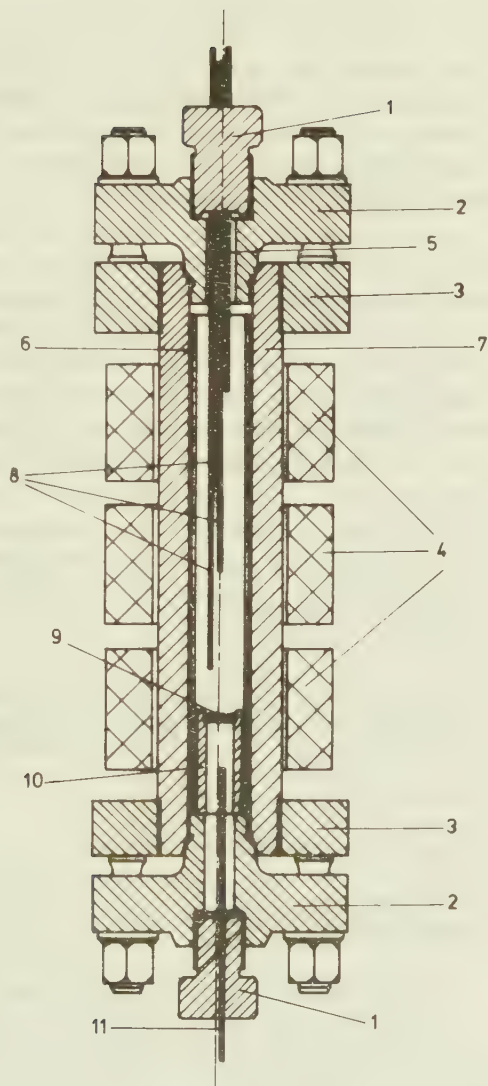


Abb. 15 Schnitt durch den Reaktor.

6.4. Analytische Meßmethode.

Die Analyse des Produktgases, das sich aus Wasserstoff, Methan, Äthan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zusammensetzen kann, erfolgt in einem Gaschromatographen (Typ Perkin-Elmer 3920). Das Gerät ist mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattet.

Da auch Wasserstoff bestimmt werden soll, dient als Trägergas Helium. Die 1,2 m lange Trennsäule aus Edelstahl ist mit Molekularsieb 5 Å gefüllt. Der Temperaturprogrammierer ist so eingestellt, daß die Ofentemperatur von 60°C nach einer isothermen Anfangsperiode von 4 Minuten mit einer linearen Anstiegsrate von 32°C/min auf 195°C steigt. Die isotherme Endperiode dauert 4 Minuten. Nach einer Abkühlzeit des Säulenofens von ca. 8 Minuten ist das Gerät für die nächste Analyse einsatzbereit. Das bedeutet, daß im Zeitraum einer Stunde drei Analysen durchgeführt werden können. Die Probenzuführung erfolgt über eine Gasmeßschleife mit einem Volumen von 1 cm³.

Die Peaks der einzelnen Komponenten erscheinen bei der genannten Verfahrensweise nach folgenden Zeiten:

Wasserstoff	9 sek
Methan	44 sek
Kohlenmonoxid	61 sek
Äthan	270 sek
Kohlendioxid	390 sek

Die Meßergebnisse werden durch einen Integrator (Typ Infotronics CRS - 204) sofort numerisch ausgewertet. Der Gaschromatograph ist zusätzlich an einen Schreiber angeschlossen.

7. Messung der Konzentration von Kaliumhydroxid in hochgespanntem Wasserdampf.

Ausgehend von den Untersuchungen von Neumann und van Ahlen [54] und Lewis, Gilliland, Hipkin [55] über die katalytische Wirkung von Verbindungen der Alkalien konnte man erwarten, daß Kalilauge auch bei den geplanten Ver- gasungsexperimenten die besten katalytischen Effekte zeigen würde. Weiterhin lassen die Arbeiten von Franck [46] vermuten, daß Kalilauge eine relativ gute Löslichkeit in hochgespanntem Wasserdampf haben würde.

Es sollten Messungen der Löslichkeit von Kaliumhydroxid in Wasserdampf im Temperaturbereich von 840°K bis 1070°K bei Drücken bis 490 bar durchgeführt werden.

7.1. Meßapparatur.

Zur Messung der gelösten Mengen an Kaliumhydroxid in hochgespanntem Wasserdampf wurde im wesentlichen die gleiche Apparatur verwendet, die in Kap. 6 beschrieben und in Abb. 14 und Abb. 15 dargestellt ist. Lediglich die Einbauten des Reaktionsrohres wurde geändert. Wie in Abb. 16 schematisch dargestellt, wurde der Schutzmantel (5), der den Druckbehälter vor unvorhergesehenen Kälte- schocks bewahren sollte, mit Edelstahlspänen gefüllt. Dort sollte sich überschüssiges, in der Gasphase nicht lösliches Kaliumhydroxid abscheiden können, damit es nicht in die Entnahmeöffnung gelangte. Die Entnahmeleitung wurde in den Autoklaven hinein soweit verlängert, daß die Ent- nahmeöffnung direkt neben der Spitze des im längsten Schutzrohr (6) steckenden Thermoelements zu liegen kam. Mit dieser Maßnahme sollte eine möglichst genaue Tem- peraturmessung des Dampftraumes in der Nähe der Entnahme- öffnung gewährleistet sein. Das Entnahmerohr wurde durch

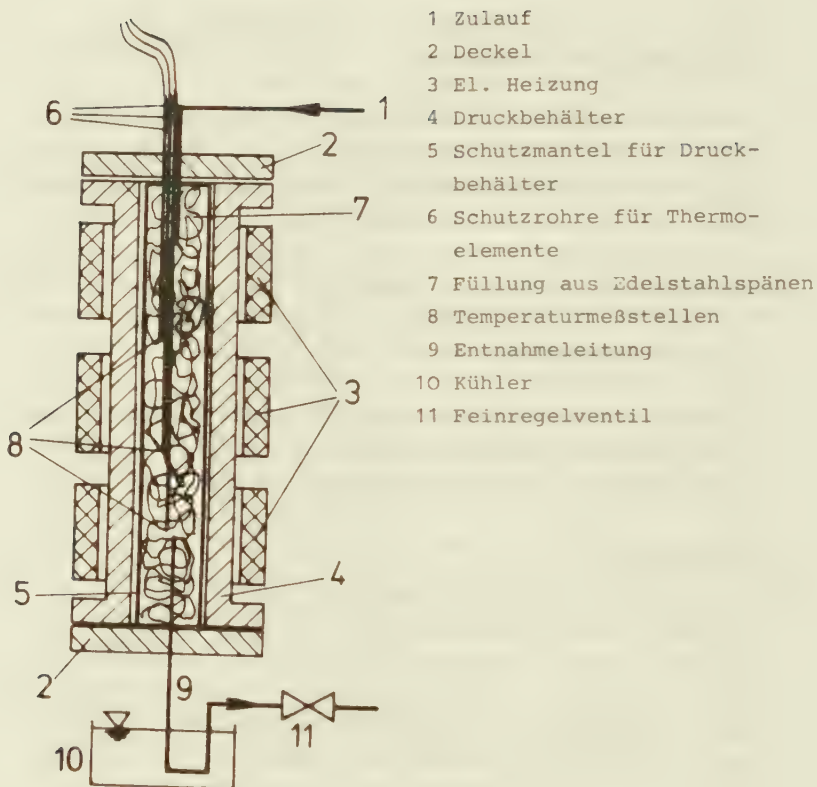


Abb. 16 Versuchsanordnung zur Bestimmung der gelösten Mengen an Kaliumhydroxid in der Gasphase.

ein Wasserbad zur Abkühlung und Kondensation des abgezogenen Dampfes geführt. Auf einen von Kühlwasser ständig durchflossenen Kühler konnte man deshalb verzichten, weil die abgezogenen Mengen sehr gering waren.

Die zu messende Flüssigkeit wurde an einem Feinregulier-ventil entspannt.

Die Messung der Konzentration an Kaliumhydroxid im Wasser erfolgte anhand seiner Leitfähigkeit.

7.2. Versuchsdurchführung.

Zuerst wurde der 2 l fassende Vorratsbehälter (5) (in Abb. 14) mit 0,1 molarer Kalilauge gefüllt. Die Konzentration ist mit Sicherheit höher als die erwartete Löslichkeit von Kaliumhydroxid in der Gasphase bei den oben genannten Bedingungen. Bei den Versuchen mit Drucken von 70 bar und 150 bar reichte der Druck der Vorratsflasche aus. Es mußte deshalb nur der Druckminderer auf den jeweils geforderten Hinterdruck eingestellt und die Umlaufleitung am Kompressor geöffnet werden. Die Versuche bei höheren Drucken erfolgten unter Zuschaltung des Kompressors. Nach dem Aufheizen des Autoklaven auf die niedrigste zu messende Temperatur wurde das Ventil (6) (in Abb.14) etwas geöffnet und die Kalilauge gelangte in den Druckbehälter, nachdem sie durch den Wärmeaustauscher geströmt war. Sobald sich im Autoklav der gleiche Druck wie im Vorratsbehälter aufgebaut hatte, wurde das Feinregulierventil (11) leicht geöffnet und die im Kühler (10) kondensierte Lösung in Reagenzgläser abgefüllt.

Die Temperatur wurde im Autoklaven so eingestellt, daß sich ein ansteigendes Temperaturprofil von der oberen zur unteren Temperaturmeßstelle ausbildete. Die Temperaturdifferenz zwischen oberer und unterer Meßstelle betrug dabei ca. 20°C. Dieses Vorgehen sollte eine Verarmung der Konzentration an Kaliumhydroxid in der Gasphase an der Entnahmeöffnung verhindern, die dadurch entstehen könnte, daß sich Kaliumhydroxid zuvor an einer heißeren Stelle abgeschieden hatte.

Nach Einstellung des Druckes im Autoklav wurde das Kondensat stetig abgezogen und zwar mit einer Geschwindigkeit von ca. $2 \text{ cm}^3/\text{min}$. Die Heizung wurde so eingeregelt, daß die Temperatur an der Entnahmestelle um ca. $2^\circ\text{C}/\text{min}$ stieg. Alle 15 Minuten wurde eine Probe von ca. 5 ml für die Bestimmung der Leitfähigkeit abgezweigt. Die Konzentration an Kaliumhydroxid ermittelte man aus der Leitfähigkeit anhand einer Eichkurve.

7.3. Ergebnisse

Die Löslichkeit des KOH in Wasserdampf wurde bei den Drücken von 70 bar, 150 bar, 300 bar, 400 bar und 500 bar jeweils im Temperaturintervall von 840°K bis 1080°K gemessen. In Abb. 17 sind die ermittelten Konzentrationen gegen die Temperatur bei konstant gehaltenem Druck eingezeichnet. Die Konzentrationen sind in Mol KOH pro Liter Kondensat angegeben. Auf die Gasphase bezogen entspricht das einer Konzentrationsangabe in Mol KOH pro 1000 g Wasserdampf.

Man kann eine starke Zunahme der Konzentration an Kaliumhydroxid mit ansteigendem Druck feststellen. Diese auch zu erwartende Gesetzmäßigkeit erhärtet die Annahme, daß wirklich die Gasphase abgezogen und analysiert wurde. Zu bemerken ist, daß die Meßpunkte der Versuchsreihen mit 70 bar und 150 bar besonders im Temperaturbereich über 1000°K größere Abweichungen aufweisen und in diesem Fall mit einem Fehler von etwa 50% gerechnet werden muß.

8. Verwendete Substanzen

8.1. Materialeigenschaften der verwendeten Braunkohle.

Die verwendete Braunkohle stammte aus dem Rheinisch-Westfälischen Braunkohlenrevier und wurde in Form von

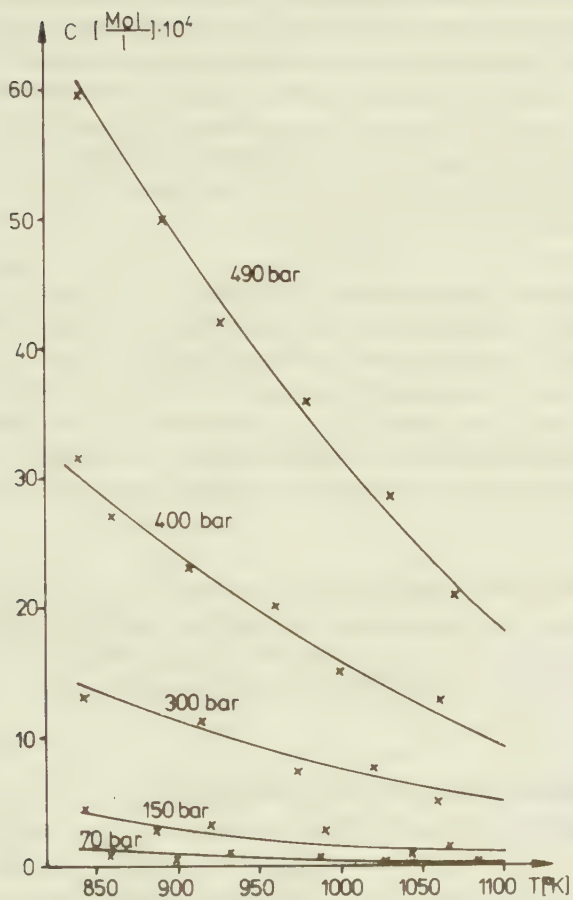


Abb. 17 Abhängigkeit der Konzentration an Kaliumhydroxid im kondensierten Wasserdampf von der Temperatur.

Briketts bezogen. Die angewandten Methoden zur Analyse der Kohleproben entsprechen den im Ruhrkohlenhandbuch [56] angeführten Untersuchungsverfahren. Der Gesamtwassergehalt wurde durch Trocknung einer Probe im Trockenschrank ermittelt. Dabei wurden 500 g gepulverten Materials gleichmäßig auf einem korrosionsfesten Blech bis zur Gewichtskonstanz bei 106°C erhitzt. Der Wassergehalt betrug 10,3 Gew. %.

Zur Bestimmung des Aschegehaltes wurde 1 g Kohlenprobe in einem flachen Porzellanschälchen bei 800°C in einem elektrisch beheizten Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz verglüht. Dazu wurde das Schälchen in den noch kalten Ofen eingesetzt und anschließend hochgeheizt. Der Aschegehalt belief sich auf 5,4 Gew. %, bezogen auf wasserfreie Kohle. Die Braunkohle ist damit als sehr aschearm zu bezeichnen.

Für die Vergasungsversuche wurde die Kohle zerkleinert und gesiebt. Die Fraktion der Korngröße 2 mm bis 4 mm kam zum Einsatz. Auf eine Vergasung von Kohlestaub wurde verzichtet, um eine Verstopfung der Entnahmeleitung zu verhindern.

8.2. Materialeigenschaften von Steinkohlenkoks.

Der eingesetzte Steinkohlenkoks stammte aus dem Ruhrgebiet und hatte einen Wassergehalt von 0,1 Gew. %. Der gemessene Aschegehalt betrug 9,8 Gew. % bezogen auf wasserfreien Koks. Der Wert entspricht dem Durchschnitt für Ruhrkoks. Die Bestimmung des Wasser- bzw. Aschegehalts erfolgte nach den oben beschriebenen Methoden. Wie bei der Braunkohle wurde eine Kornfraktion von 2 mm bis 4 mm verwendet.

8.3. Vergasungsmittel

Die beiden Kohlensorten wurden zunächst mit reinem Wasserdampf vergast. Dabei wurde für Braunkohle von Leitungswasser

und für Steinkohlenkoks von destilliertem Wasser ausgegangen. Bei der katalytischen Vergasung von Braunkohle wurden folgende wässrigen Lösungen eingesetzt:

Katalytisch aktive Substanz	Konzentration	Präparat
KOH	0,2 molar	Merck p.a.
NaOH	0,2 molar	Merck p.a.
ZnCl ₂	0,05 molar	Merck p.a.
FeCl ₃	0,1 molar	Merck p.a. krist.
NH ₃	11 Gew.%	Merck p.a. 25%
NaCl	9 Gew.%	Merck krist.reinst

Bei der katalytischen Vergasung von Steinkohlenkoks wurden folgende wässrigen Lösungen verwendet:

Katalytisch aktive Substanz	Konzentration	Präparat
KOH	0,002 molar bis 0,2 molar	Merck p.a.
NaOH	0,2 molar	Merck p.a.
LiOH	0,2 molar	Merck krist.
Rb ₂ CO ₃	0,022 molar	Merck 99%

9. Untersuchungen zur katalytischen Kohlevergasung.

9.1. Versuchsdurchführung.

9.1.1. Füllen des Reaktionsrohres mit Kohle.

Das Füllen des Reaktionsrohres mit der vorbereiteten Kohle wurde auf die folgende Weise bewerkstelligt (vergl. Abb.15):

Zuerst wurde der obere Deckel (2) abgenommen und um 180° gedreht, so daß die Schutzrohre nach oben standen. Danach wurde der Schutzmantel (6) auf den Konus gestellt und anschließend die Kohle der Korngröße 2 bis 4 mm in den Mantel eingefüllt. Sodann wurde das Rohr (10), das den Rost (9) trägt, in den Schutzmantel (6) von oben eingeführt und darin festgeklemt. Schließlich wurde der Schutzmantel mit dem Deckel wieder umgedreht und in das Reaktionsrohr eingeschoben.

Braunkohle schwindet beim Erhitzen stark und vermindert bei der Schwelung sein Volumen auf ungefähr die Hälfte. Das Reaktionsrohr mußte deshalb randvoll gefüllt werden, damit nach der Entgasung noch eine Schütthöhe von ca. 45 cm zur Vergasung verfügbar war. Die Braunkohlefüllung betrug jeweils 120 Gramm. Da Steinkohlenkoks beim Erhitzen nicht mehr schwindet, wurde eine Reaktorfüllung mit 80 Gramm bemessen, was einer Schütthöhe von 50 cm entspricht.

Nach Festziehen der beiden Deckel an das Reaktionsrohr, dem Verschrauben der Zuleitung und dem Einschieben der Thermoelemente in die dafür vorgesehenen Schutzrohre war der Reaktor betriebsbereit.

9.1.2. Zugabe des Vergasungsmittels

Für die Versuche bei einem Druck von 70 bar und 150 bar reichte der Vordruck der Stickstoffflasche aus. Man stellte den Druckminderer auf den gewünschten Hinterdruck ein und öffnete die Umgehungsleitung am Kompressor. Bei höheren Drücken wurde der Kompressor zugeschaltet. Nach dem Öffnen des Ventils (6) gelangte die Flüssigkeit aus dem Vorratsbehälter durch den Wärmeaustauscher (7) in das Reaktionsrohr.

Die Heizung des Wärmeaustauschers wurde so eingestellt, daß die Temperatur an der Außenwand des Wärmeaustauscherrohres

am Vergasungsmittel-Austritt so hoch war wie die Versuchstemperatur im Reaktionsrohr.

9.1.3. Temperaturführung.

Die Schütthöhe der Kohle im Reaktionsrohr betrug ca. 50 cm oder weniger, damit im oberen leeren Teil des Reaktionsrohres das bereits vorgeheizte Vergasungsmittel mit Sicherheit auf Reaktionstemperatur gebracht wurde. Enthielt das Vergasungsmittel mehr Katalysator als sich in der Gasphase löste, so schied sich ein Teil des überschüssigen Katalysators an den Wänden des Leer-raums in Form einer Kruste ab. Dies konnte man beim Auseinandernehmen des Reaktionsrohres feststellen.

Die Temperaturmessung erfolgte durch drei Thermoelemente, die in Schutzrohren steckten. Diese Schutzrohre bestanden aus einem Stahl der Werkstoffnummer 4571; ihre Wandstärke betrug nur 0,85 mm. Eine so geringe Wandstärke sorgte für guten Wärmeübergang von der Kohleschüttung zum Thermoelement. Durch die mäßige Wärmeleitfähigkeit dieser Stahlsorte wurde verhindert, daß die Wärme längs des Schutzrohres zu stark abgeleitet wurde.

Aufgrund dieser Maßnahmen durfte man annehmen, daß die Differenz zwischen der gemessenen und der effektiven Temperatur in der Kohleschüttung sehr klein war und höchstens 10°K betrug.

Die drei Heizungen wurden während der Versuchsdauer ständig per Hand so nachgeregelt, daß der Versuch isotherm bei einer vorgegebenen Temperatur ablaufen konnte. Es war auf diese Weise möglich, die Temperaturschwankungen auf einen Bereich von $\pm 5^{\circ}\text{K}$ zu beschränken.

9.1.4. Entnahme der Reaktionsprodukte.

Die Entnahmegeschwindigkeit wurde durch ein Feinregulierventil auf einen konstanten Wert eingestellt. Auch dabei bedurfte es einer ständigen Nachjustierung. Da das abgezogene Produkt zu über 90 % aus nicht umgesetztem Wasser bestand, war es möglich, die pro Zeiteinheit abgezogene Menge anhand der sich im Abscheider (14) ansammelnden Flüssigkeit zu kontrollieren.

In Zeitintervallen von 5 Minuten erfolgte eine Registrierung der Flüssigkeits- und Gasmenge.

9.1.5. Zeitlicher Versuchsablauf.

Die Versuchsdauer betrug jeweils ca. 5 bis 7 Stunden. Dabei nahm bereits die Aufheizperiode des Reaktors ca. 2 Stunden in Anspruch.

Der Versuch wurde abgebrochen, wenn das Vergasungsmittel im Vorratsbehälter (5 in Abb. 14) verbraucht war.

9.1.6. Strömungsgeschwindigkeiten.

Infolge der Abhängigkeit der Dichte vom Druck stellten sich bei gleichen Wasserdurchsätzen von 0,13 ml/sec verschieden große Strömungsgeschwindigkeiten in der Schüttung ein.

Bei Temperaturen von 900°K bzw. 1000°K, einem freien Querschnitt in der Schüttung von 1,8 cm² und einem konstanten Wasserdurchsatz von ca. 0,13 ml/sec wurden folgende mittlere Strömungsgeschwindigkeiten des Vergasungsmittels bezogen auf den Porenraum der Schüttung ermittelt:

Temperatur $T = 900^{\circ}\text{K}$	<u>Druck p (bar)</u>	<u>w (cm/sec)</u>
	70	4,0
	320	0,85
	600	0,39

Temperatur $T = 1000^{\circ}\text{K}$	<u>Druck p (bar)</u>	<u>w (cm/sec)</u>
	70	4,8
	150	2,1
	300	1,0
	490	0,6

9.2. Vergasung der Braunkohle.

Die Braunkohle wurde vor der eigentlichen Vergasung ca. 2 Stunden lang auf Versuchstemperatur gehalten, bis man keine Entgasungsvorgänge mehr beobachten konnte. Anschließend wurde der entstandene Schwelkoks vergast. Durch diese Maßnahme sollte eine Verfälschung der Konzentrationsmessung durch die Überlagerung von Entgasungsreaktionen möglichst vermieden werden.

9.2.1. Gemessene Umsätze.

Die aus dem Reaktor abgezogenen Gasmengen wurden auf Normalbedingungen (0°C , 760 Torr) umgerechnet. Aus den gemessenen Konzentrationen der kohlenstoffhaltigen, gasförmigen Komponenten wurde die umgesetzte Kohlenstoffmenge pro Zeiteinheit ermittelt.

Das aus dem Gasstrom kondensierte Wasser war bei Einsatz von Alkalihydroxiden als Katalysatoren alkalisch. Infolgedessen wurde CO_2 aus dem Produktgas von dem Kondensat absorbiert. Aufgrund der Wasserstoffmassenbilanz wurde unter Berücksichtigung des gebildeten Kohlenmonoxids die erzeugte Menge an CO_2 ermittelt und damit die

gemessenen Konzentrationen von CO_2 korrigiert.

In Abb. 18 bis Abb. 20 ist jeweils die in einer Stunde umgesetzte Menge Kohlenstoff in Gramm bezogen auf 100 Gramm eingesetzte Braunkohle in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt. Die Umsetzungen wurden bei Drücken 70 bar, 320 bar und 600 bar durchgeführt. Dabei wurden die Versuche sowohl mit reinem Wasser als auch mit Kalilauge als Vergasungsmittel durchgeführt.

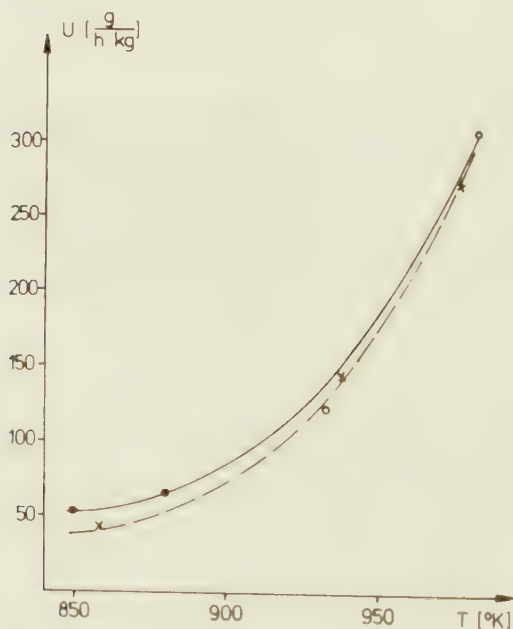


Abb. 18 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von Braunkohle.
Versuchsdruck: 70 bar
o - Vergasungsmittel KOH 0,2 molar
x - Vergasungsmittel Wasser

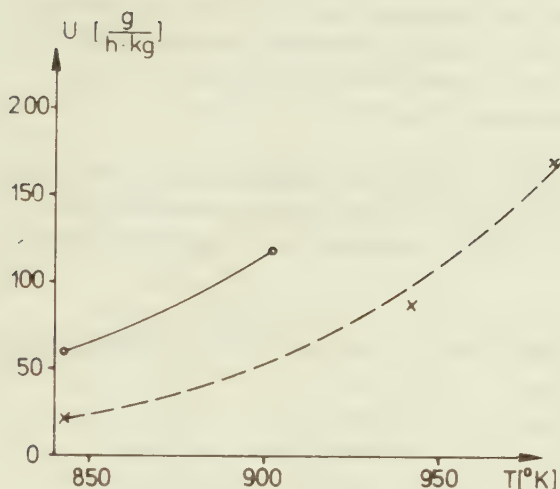


Abb. 19 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur
bei der Vergasung von Braunkohle
Versuchsdruck: 320 bar
o - Vergasungsmittel KOH 0,2 molar
x - Vergasungsmittel Wasser

Die Umsätze beziehen sich auf den Zeitpunkt, bei dem ca. 10% des eingesetzten Kohlenstoffs verbraucht sind. Zu Beginn der Vergasungsreaktion steigt nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit noch etwas an, um dann auf einem konstanten Wert zu verharren. Da die Versuchsdauer auf etwa drei bis vier Stunden beschränkt war, konnte die im Reaktor befindliche Kohle nicht vollständig vergast werden. Im allgemeinen wurden etwa 15% - 50% der eingesetzten Menge umgesetzt. Da trotz abnehmender Kohlenstoffmenge keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit erkennbar war, scheint die Vergasungsreaktion bezogen auf Kohlenstoff unter den vorliegenden Bedingungen nullter Ordnung zu sein.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß bei höheren Drücken die Vergasung bei Anwesenheit von KOH schneller abläuft als die Vergasung unter reinem Wasserdampf. Bei reinem Wasserdampf nimmt der Umsatz mit wachsendem Druck ab.

Die Ergebnisse von weiteren Vergasungsversuchen mit verschiedenen Salzen als katalytisch wirkende Substanzen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Substanz	Druck [bar]	Temperatur [$^{\circ}$ K]	Umsatz [g/kg h]
NaOH	70	893	71
KOH	430	847	53
KOH	430	897	98
NaCl	600	893	26
NH ₃	600	893	35
FeCl ₃	600	893	32
ZnCl ₂	600	893	32

Zum Vergleich sind die Vergasungsgeschwindigkeiten mit reinem Wasserdampf bei verschiedenen Drücken und Temperaturen nachfolgend aufgeführt:

Druck [bar]	Temperatur [$^{\circ}$ K]	Umsatz [g/kg h]
70	893	66
430	843	13
430	890	27
600	893	18

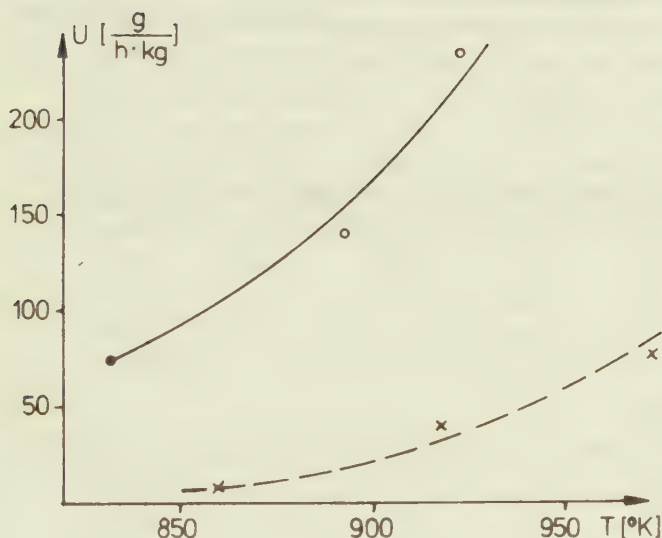


Abb. 20 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von Braunkohle.

Versuchsdruck: 600 bar

o - Vergasungsmittel KOH 0,2 molar

x - Vergasungsmittel Wasser

9.2.2. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Bei den Vergasungsversuchen war beabsichtigt, daß sich höchstens 10% des eingesetzten Wassers umsetzte. Die Konzentration des in der Gasphase gelösten Katalysators sollte über die ganze Schüttung einen konstanten Wert behalten, soweit nicht eine Verarmung dadurch eintrat, daß eine chemische Bindung mit Aschebestandteilen stattfand. Gleichzeitig sollte der Wasserdampfpartialdruck über die ganze Schüttung annähernd gleich bleiben.

Die Anwendung der Katalysatoren hatte auf die Zusammensetzung des erzeugten Gases keinen erkennbaren Einfluß.

In den folgenden Tabellen sind die Volumenprozentage der Komponenten für verschiedene Temperaturen bei den Drücken 70 bar, 320 bar und 600 bar eingetragen.

p = 70 bar:

T in °K	Vol% H ₂	Vol% CH ₄	Vol% C ₂ H ₆	Vol% CO	Vol% CO ₂
848	53	10	0,2	0,4	37
880	46	14	0,8	0,6	38
933	39	19	1,2	1,2	40
982	30	24	2	4,5	40

p = 320 bar:

T in °K	Vol% H ₂	Vol% CH ₄	Vol% C ₂ H ₆	Vol% CO	Vol% CO ₂
843	44	16	1,3	0	39
902	49	12	0,9	0	38

p = 600 bar:

T in °K	Vol% H ₂	Vol% CH ₄	Vol% C ₂ H ₆	Vol% CO	Vol% CO ₂
833	28	26	3	0	44
893	32	25	1,9	0	41
923	34	24	0,7	0	41

Bei der Vergasung mit Ammoniaklösung wurde folgende Zusammensetzung der Gasphase gemessen:

H₂ : 38%; CH₄ 14%; C₂H₆ : 6%; CO₂ 42%.

Bemerkenswert ist der relativ hohe Anteil an Äthan, während der Methangehalt entsprechend reduziert wird. Ein Teil des eingesetzten Ammoniaks zersetzt sich im Reaktor.

9.3. Vergasung von Steinkohlenkoks.

9.3.1. Gemessene Umsätze.

Die Umsatzraten wurden auf die gleiche Weise ermittelt, wie bei den Versuchen mit Braunkohle beschrieben. Auch bei der Vergasung von Steinkohlenkoks verläuft die Reaktion nach den Versuchsergebnissen nullter Ordnung bezogen auf Kohlenstoff.

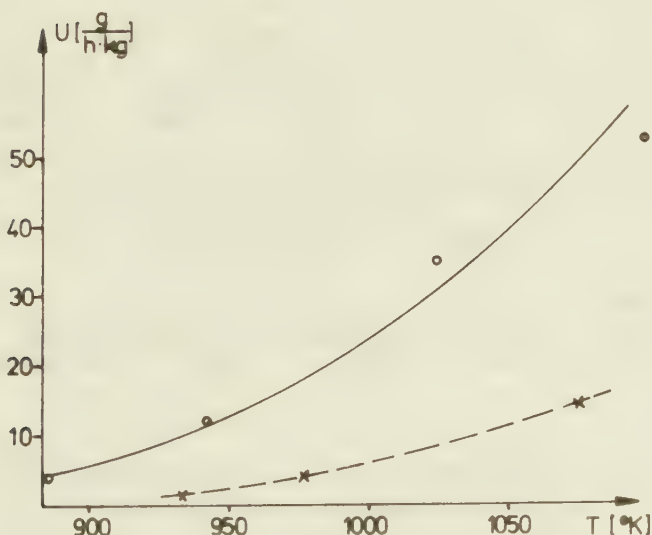


Abb. 21 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von Steinkohlenkoks.
Versuchsdruck: 70 bar
o - Vergasungsmittel KOH 0,2 molar
x - Vergasungsmittel dest. Wasser

Wie zu erwarten, ist Steinkohlenkoks wesentlich reaktions-träger als Braunkohle. Zur Erzielung zufriedenstellender Umsätze mußten deshalb um ca. 200°K höhere Temperaturen

als bei der Vergasung von Braunkohle angewendet werden. Allerdings konnte eine starke Steigerung der Reaktionsraten durch den Einfluß von Katalysatoren festgestellt werden.

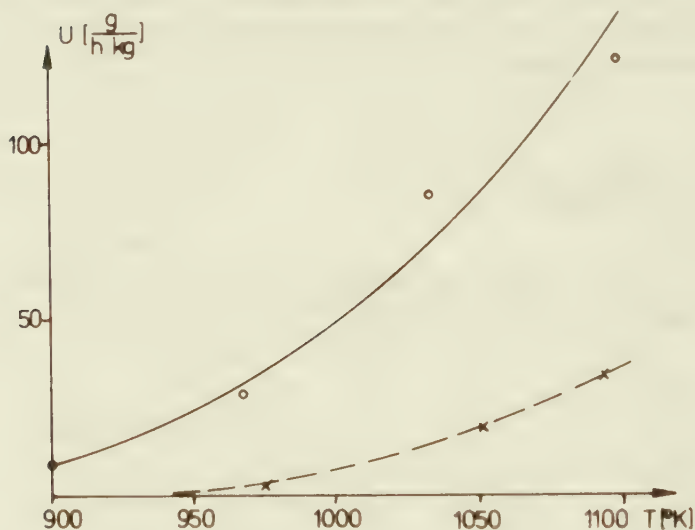


Abb. 22 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von Steinkohlenkoks.

Versuchsdruck: 150 bar

o - Vergasungsmittel KOH 0,2 molar

x - Vergasungsmittel dest. Wasser

Die Versuchsergebnisse bei Anwesenheit verschiedener Katalysatoren und bei reinem Wasserdampf sind in den Abb. 21 bis Abb. 29 wiedergegeben. Die unterbrochenen Linien stellen jeweils die Umsätze von Steinkohlenkoks mit destilliertem Wasser dar. Ab Abb. 24 bis Abb. 29 sind die durchgezogenen Kurven durch nur zwei Meßpunkte gelegt. Die Form der jeweiligen Kurve wurde aufgrund von Ähnlichkeitsbetrachtungen aus den Abbildungen 21 bis 23 übernommen.

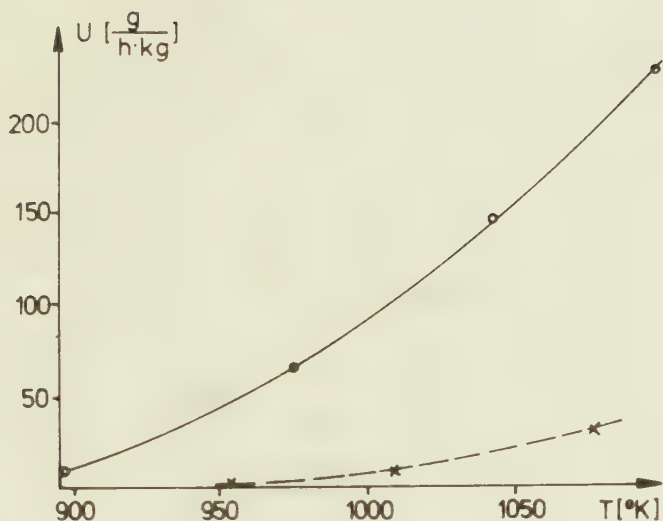


Abb. 23 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von Steinkohlenkoks.
Versuchsdruck: 300 bar
o - Vergasungsmittel KOH 0,2 molar
x - Vergasungsmittel dest. Wasser

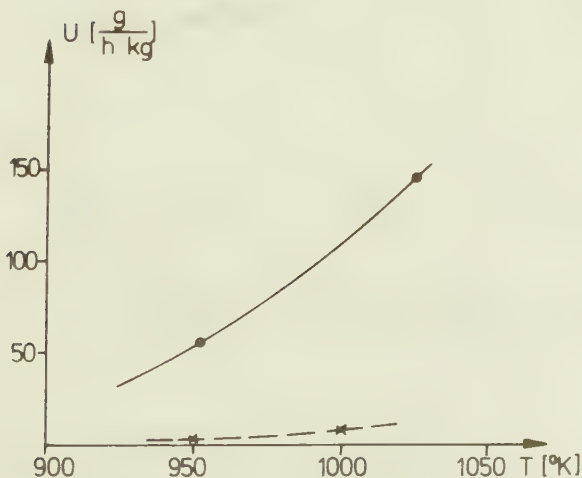


Abb. 24 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von Steinkohlenkoks.
Versuchsdruck: 490 bar
o - Vergasungsmittel KOH 0,2 molar
x - Vergasungsmittel dest. Wasser

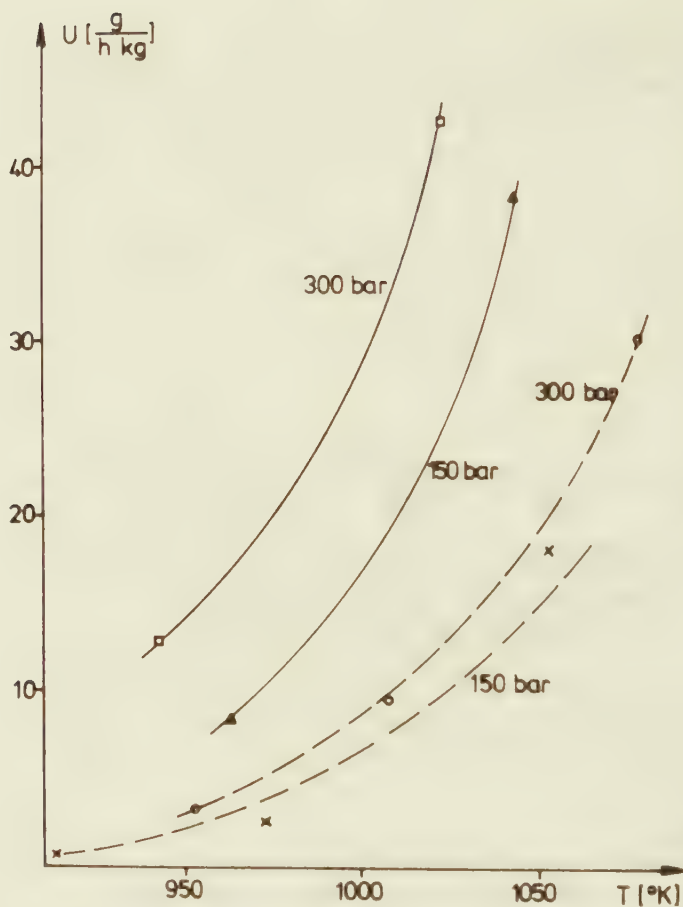


Abb. 25 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von Steinkohlenkoks.

Versuchsdruck : 150 bar

Δ - Vergasungsmittel : NaOH 0,2 molar

x - Vergasungsmittel : dest. Wasser

Versuchsdruck : 300 bar

$\square$ - Vergasungsmittel : NaOH 0,2 molar

o - Vergasungsmittel : dest. Wasser

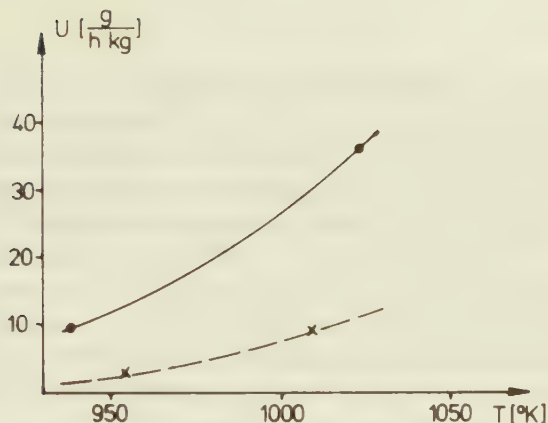


Abb. 26 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von Steinkohlenkoks.
Versuchsdruck: 300 bar
o - Vergasungsmittel LiOH 0,2 molar
x - Vergasungsmittel dest. Wasser

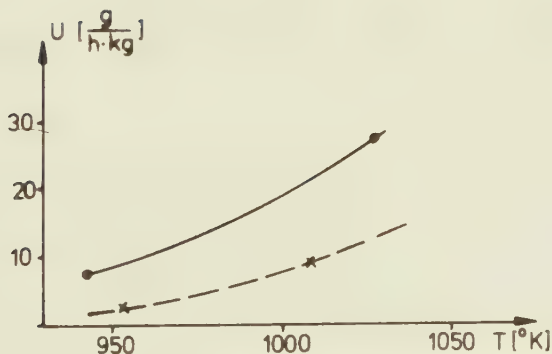


Abb. 27 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von Steinkohlenkoks.
Versuchsdruck: 300 bar
o - Vergasungsmittel Rb₂CO₃ 0,022 molar
x - Vergasungsmittel dest. Wasser

9.3.2. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Dem Reaktor wurden in der Minute ca. 8 ml Lösung zugeführt. Davon setzte sich stets weniger als 10% des Wassers um. Der hohe Wasserüberschuß war wegen des in Lösung zu haltenden Katalysators erwünscht.

Bei der Anwendung von Katalysatoren konnte man feststellen, daß hauptsächlich die Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxid beschleunigt wurde. Das hatte gleichzeitig zur Folge, daß die prozentualen Anteile von Methan und Kohlenmonoxid sanken.

In der folgenden Tabelle sind die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des erzeugten Gases bei verschiedenen Drücken unter Anwendung von KOH als Katalysator wiedergegeben. Die Werte beziehen sich auf das Temperaturintervall von 850°K bis 1100°K. Die an zweiter Stelle genannten Zahlen gehören zu den höheren Temperaturen. Die Temperaturabhängigkeit der Gaszusammensetzung ist bei der Vergasung des Steinkohlenkokses relativ gering.

Druck p [bar]	Vol% H ₂	Vol% CH ₄
70	66 - 63,7	1,3 - 1,6
150	65,8 - 63,9	0,8 - 1,6
300	65,4 - 64,0	1,0 - 1,7
490	64,1 - 63,4	1,9 - 2,3

Druck p [bar]	Vol% CO	Vol% CO ₂
70	1,5 - 2,4	33 - 32,3
150	0,3 - 2,1	33,5 - 32,4
300	0,2 - 1,5	33,6 - 33
490	0,2 - 0,5	33,8 - 33,6

Die Gehalte von H_2 und CO_2 sind über weite Druck - und Temperaturbereiche in etwa konstant. Dagegen ist eine Abnahme der CO-Konzentration mit wachsendem Druck festzustellen. Eine nennenswerte Zunahme des CH_4 -Gehaltes liegt erst bei einem Druck über 300 bar vor. Aufgrund der geringen Abweichungen in der Zusammensetzung des Gasgemisches bei verschiedenen Drücken und Temperaturen sind die Bildungsrate der einzelnen Komponenten, mit Ausnahme von CO, den Umsätzen von Steinkohlenkoks bei der Vergasung mit Katalysatoren in etwa proportional.

Zum Vergleich ist die Zusammensetzung des erzeugten trockenen Gases bei reinem Wasserdampf als Vergasungsmedium nachfolgend wiedergegeben:

Druck p [bar]	Vol% H_2	Vol% CH_4	Vol% CO	Vol% CO_2
70	65-61	1-3	3-6	32-30
150	65-61	1-3	3-5	32-31
300	62-60	2-4	4-3	31-33
490	62-61	3-4	2-1	32-33

Die Gehalte an H_2 und an CO_2 entsprechen ungefähr den Gehalten bei Verwendung von Katalysatoren. Bemerkenswert ist die im Vergleich wesentlich höhere Konzentration an CO. Festzustellen ist auch eine Zunahme des CH_4 -Gehalts mit wachsendem Druck. Unter Berücksichtigung der geringen Umsätze bei der Vergasung von Steinkohlenkoks mit reinem Wasser ist bei gegebenen Bedingungen die Rate der CH_4 -Bildung unbedeutend.

9.4. Einfluß von Silikaten auf die Vergasungsreaktionen.

Da die Asche zum größten Teil aus Silikaten besteht, ist es von Interesse, einen Anhalt über den Einfluß von Silikaten auf die Vergasungsreaktion zu erhalten. Deshalb wurde in einer besonderen Versuchsreihe die Steinkohlen-

koksschüttung mit 50 Gramm Kaliumsilikat (28% K_2O , 70% SiO_2 ; Präparat von Riedel de Haen) überschichtet. Als Vergasungsmittel diente einmal destilliertes Wasser und einmal 0,2 molare Kalilauge. In Abb. 28 sind die gemessenen Umsätze gegen die Temperatur dargestellt. Mit reinem Wasser war eine geringe Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, gemessen an der Vergasung ohne überschichtetem Kaliumsilikat. Bei Versuchen mit Kalilauge wurde dagegen ein sehr starkes Absinken des Umsatzes beobachtet. In ersterem Fall konnten nach Beendigung der Versuche keine Veränderungen an den Einbauten des Reaktors erkannt werden. Das Kaliumsilikat lag immer noch über der Kohleschüttung. Offensichtlich hatte der Wasserdampf das Silikat nur in sehr geringen Mengen aufgelöst.

Beim Einsatz von Kalilauge als Vergasungsmittel konnte man nach der Beendigung der Messungen das Reaktionsrohr nur noch unter Zerstörung der Inneneinbauten öffnen und zerlegen. Eine glasartige Masse hatte sich zwischen Reaktionsrohr und Schutzmantel gelegt. Die Thermoelementschutzrohre und die Entnahmeleitung waren damit dick verkrustet. Die Kohlekörner waren mit einer dünnen weissen Schicht überzogen.

Offensichtlich löst die Kalilauge das Silikat sehr gut auf. Durch den Transport in der Gasphase gelangt es an jeden Ort des Reaktionsraumes und verkrustet besonders an den heißeren Stellen, also an den beheizten Wänden.

Gleichzeitig ist eine starke Verminderung des Umsatzes festzustellen. Entweder wirken die sich gebildeten Kaliumsilikate unbekannter stöchiometrischer Zusammensetzungen auf die chemische Umsetzung inhibierend, oder

sie scheiden sich auf den Kohlekörnern ab und behindern durch Verkrustung den Stofftransport der Reaktanden bzw. der Reaktionsprodukte. Auch eine Kombination von beiden Erscheinungen ist denkbar.

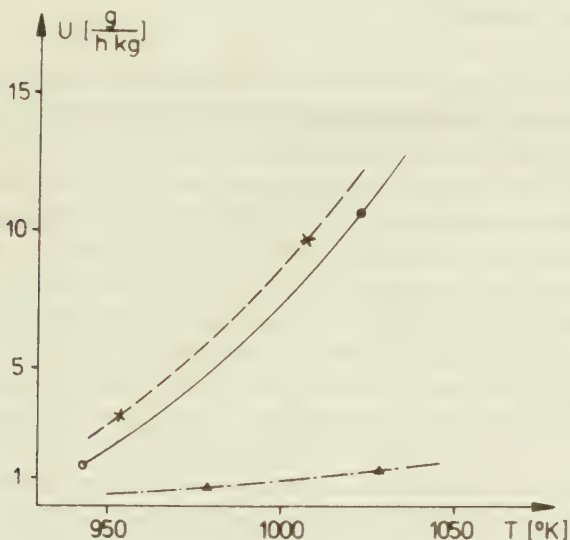


Abb. 28 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von mit Kaliumsilikat überschichtetem Steinkohlenkoks.

Versuchsdruck: 300 bar

o - Vergasungsmittel dest. Wasser

Δ - Vergasungsmittel KOH 0,2 molar

x - Vergasungsmittel dest. Wasser ohne Über-schichtung

Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Versuchsergebnissen von Luyken und Bierbrauer [57], die fanden, daß Siliziumdioxid die Reaktionsfähigkeit der Kohle bei der Vergasung vermindert.

Da die Asche der Kohle zu einem großen Teil aus Silikaten besteht, muß bei einer etwaigen Vergasung unter dem Einsatz von Alkalisalzen damit gerechnet werden, daß ein Teil des Katalysators verlorengeht. Weiterhin sind Verkrustungen von Apparateteilen unter ungünstigen Bedingungen denkbar.

9.5. Änderung des Umsatzes und der Gaszusammensetzung bei Reduzierung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit.

Bei Verringerung der Wasserzugabe von 0,15 ml/sec auf 0,025 ml/sec erhöht sich entsprechend die Verweilzeit des Wasserdampfes und der Reaktionsprodukte im Kohlenbett. Dabei ist ein starker Rückgang des Umsatzes bei gleichzeitiger Erhöhung der Konzentrationen der gasförmigen Bestandteile im abgezogenen Gemisch festzustellen. Bemerkenswert ist die Zunahme von Methan im Gasgemisch bei sehr hohen Drücken. Der Wasserdurchsatz ist der Strömungsgeschwindigkeit direkt proportional.

Versuche mit verschiedenen Wasserdurchsätzen wurden bei 300 bar und 1028°K, sowie bei 490 bar und 1023°K mit 0,2 molarer Kalilauge durchgeführt.

In Abb. 29 und Abb. 30 sind die Umsätze bzw. die Konzentrationen der gasförmigen Komponenten gegen die mittlere Strömungsgeschwindigkeiten der Gasphase im Reaktor dargestellt.

Mit Verringerung des Wasserdurchsatzes wird auch entsprechend weniger Katalysatormaterial pro Zeiteinheit zugeführt. Dieses kann in den oberen Schichten der Kohleschüttung mit den Aschebestandteilen bereits quantitativ reagieren. Es ist somit für den Rest der Schüttung nicht mehr verfügbar. Möglicherweise spielen bei der Änderung der Konzentrationen auch Folgereaktionen in der homogenen Gasphase eine Rolle.

Ein Umsatzrückgang aufgrund einer Behinderung des Stoffaustausches durch die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit ist nicht sehr wahrscheinlich, da bei Temperaturen um 1000°K die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (siehe auch Kap. 2.3.).

Durch den Anstieg des Gasgehaltes im Reaktor bei Verminderung des Wasserdurchsatzes sinkt der Wasserdampfpartialdruck bis auf etwa 90% des Ausgangswertes. Dadurch dürfte eine merkliche Inaktivierung des Katalysators bzw. ein Ausfallen desselben kaum zu erwarten sein.

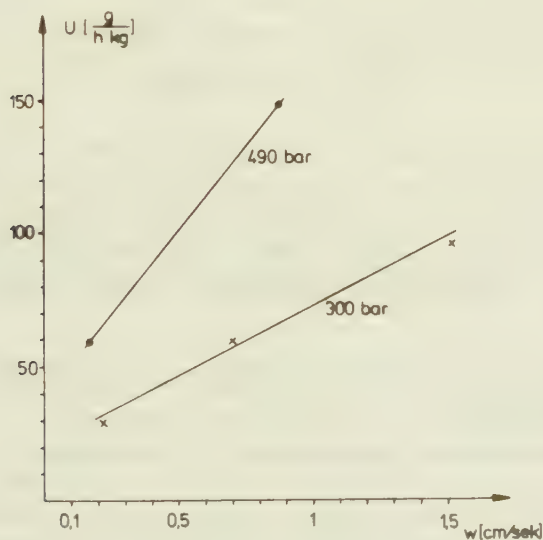


Abb. 29 Abhängigkeit des Umsatzes von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit bei der Vergasung von Steinkohlenkoks.

o - Versuchstemperatur: 1028°K

x - Versuchstemperatur: 1023°K

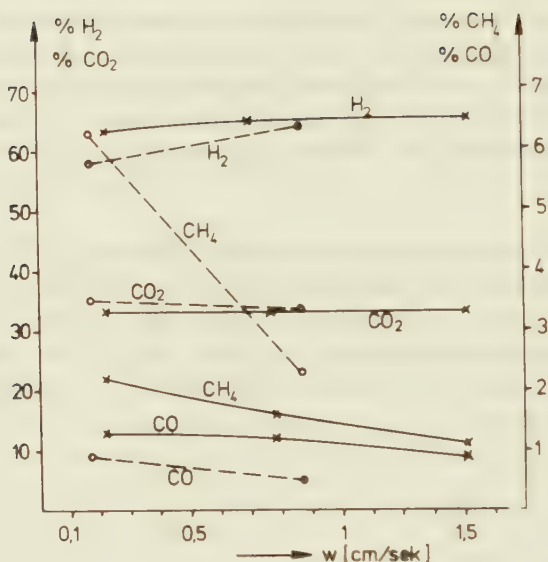


Abb. 30 Abhängigkeit der Volumenanteile der Reaktionsprodukte von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit bei der Vergasung von Steinkohlenkoks.

o - Versuchsdruck 490 bar; Versuchstemp. 1028°K;
x - Versuchsdruck 300 bar; Versuchstemp. 1023°K.

9.6. Einfluß der Katalysatorkonzentration im Vergasungsmittel auf den Umsatz.

Zur Untersuchung des Einflusses der Katalysatorkonzentration auf den Umsatz wurde Steinkohlenkoks bei 300 bar und 1028°K mit Kalilauge verschiedener Konzentrationen vergast. Dabei wurde je eine Versuchsreihe mit 80 Gramm Koks (entsprechend 52 cm Schütthöhe) und mit 20 Gramm Koks (entsprechend 13 cm Schütthöhe) durchgeführt.

Es konnte festgestellt werden, daß bereits mit einer Konzentration von 0,002 Mol KOH auf 1000 Gramm H₂O, die

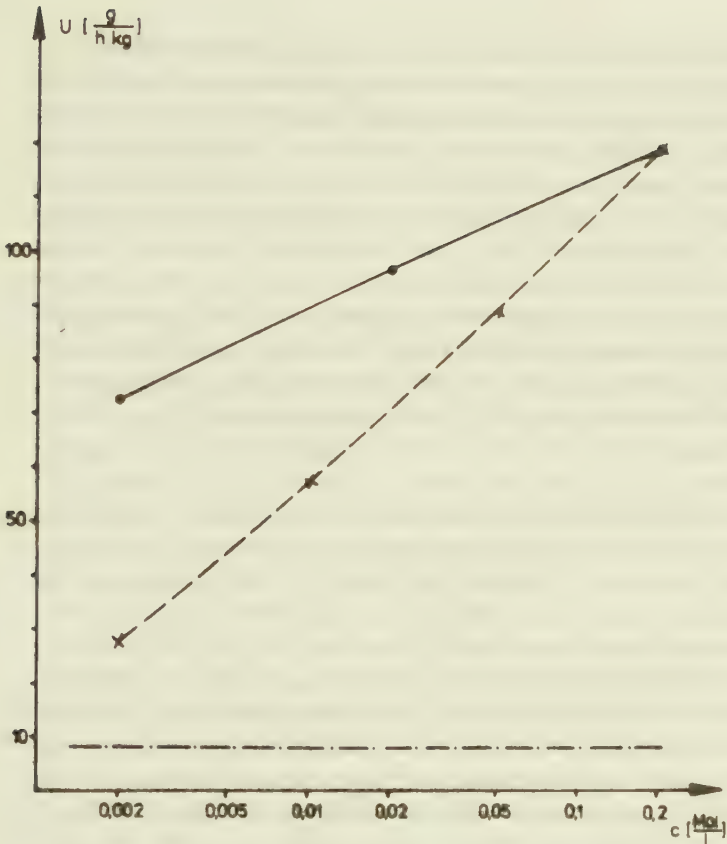


Abb. 31 Abhängigkeit des Umsatzes von der Katalysatorkonzentration bei der Vergasung von Steinkohlenkoks bei verschiedenen Schütthöhen.

Versuchsdruck : 300 bar

Versuchstemperatur : 1028 °K

x-Schütthöhe : 52 cm

o-Schütthöhe : 13 cm

Die strich-punktierte Linie stellt den Umsatz mit reinem Wasser bei 300 bar und 1028 °K dar.

in der Größenordnung der in Kap. 7.3. beschriebenen Konzentration von Kalilauge in der Gasphase liegt, eine beträchtliche Umsatzsteigerung gegenüber reinem Wasser erzielt wird. Das deutet darauf hin, daß das in der Gasphase gelöste KOH katalytisch wirksam ist. Dabei ist der absolute Umsatz in beiden Schüttungen bei einer Konzentration von 0,002 molarer Kalilauge annähernd gleich. Die Zunahme des relativen Umsatzes ist bei den Versuchen mit geringerer Schütthöhe wesentlich stärker, wie aus Abb. 31 zu ersehen ist. Das rührt offensichtlich daher, daß nach einer gewissen Strecke ein Teil des Katalysators mit den Aschebestandteilen reagiert hat und somit inaktiv geworden ist.

Die Konzentration an Katalysator in dem zugeführten Vergasungsmittel war im allgemeinen wesentlich höher als die Gasphase im Reaktor aufnehmen konnte. Neben der Gasphase bildete sich deshalb eine flüssige Phase und gegebenenfalls eine feste Phase aus, die den restlichen Anteil an KOH enthielten. Durch die Zugabe des Vergasungsmittels von oben in den Reaktor gelangte zumindest ein Teil der festen und der flüssigen Phase in die Kohleschüttung. Die Zunahme des Umsatzes mit höherer Katalysatorkonzentration bei der größeren Schütthöhe der Kohlefüllung (Abb. 31) deutet darauf hin, daß nach der Untersättigung der Gasphase an Katalysatormaterial infolge der Reaktion mit Aschebestandteilen ein Übergang des in den anderen Phasen enthaltenen Katalysators in die Gasphase stattfindet.

10. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse.

Bei der Vergasung von Steinkohlenkoks mit reinem Wasser bei Temperaturen bis 1100°K kann eine leichte Zunahme des Umsatzes mit dem Druck festgestellt werden, wie

Abb. 32 zeigt. Bei Braunkohle dagegen nimmt der Umsatz mit der Druckerhöhung stark ab. Höhere Drücke bewirken hier offensichtlich eine Hemmung der Vergasungsreaktion. Eine Hemmung durch Stofftransportvorgänge scheint nicht sehr wahrscheinlich, da sonst eine Umsatzerhöhung durch einen Katalysator nicht in dem beobachteten Maße möglich wäre.

Maßgeblichen Einfluß übt die Struktur der Kohle, die hauptsächlich durch ihren Inkohlungsgrad charakterisiert ist, die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte aus. So erweist sich Steinkohlenkoks im Vergleich zu Braunkohle als außerordentlich reaktionsträge. Bei gleichen Umsätzen beträgt der Unterschied in der Reaktionstemperatur ca. 200°K . Gleichzeitig ergibt die Vergasung von Braunkohle eine relativ hohe Methanausbeute.

Geht man bei der Betrachtung der Vergasung von Steinkohlenkoks mit reinem Wasser von der von Wicke und Rossberg [4] entwickelten Vorstellung aus, nach der die aktiven Bezirke der Kohlenoberfläche adsorptiv gesättigt sind, so kann man verstehen, daß die Reaktion wenig druckabhängig ist. Von den beiden diskutierten Parallelreaktionen, die auf der einen Seite zu H_2 und CO_2 , auf der anderen Seite zu H_2 und CO führen, scheint die erstere Reaktion durch Alkalisalze beschleunigt zu werden.

Die Ergebnisse, die unter gleichen Bedingungen mit verschiedenen Alkalihydroxiden bzw.-carbonaten als Katalysatoren erhalten wurden, sind in Abb. 33 wiedergegeben. Man sieht, daß KOH bzw. das Gleichgewicht, das sich von KOH mit CO_2 im Reaktor bei gegebenem Druck und Temperatur einstellt, eine besonders gute beschleunigende Wirkung besitzt. Im Grunde genommen dürfte es unwesentlich sein,

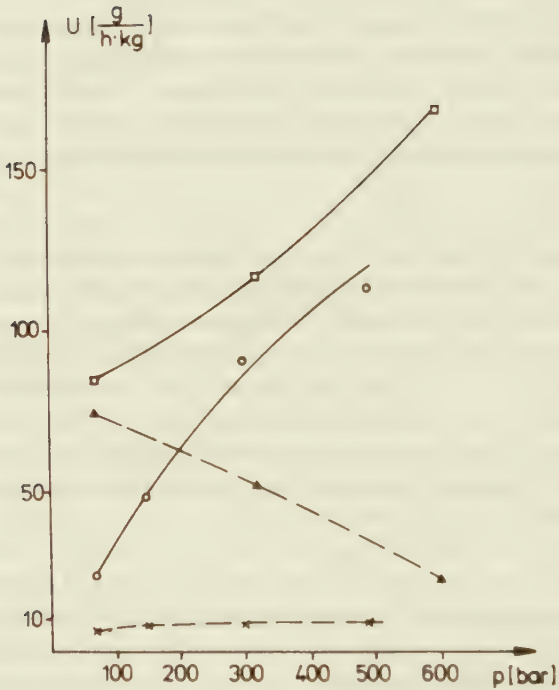


Abb. 32 Abhängigkeit des Umsatzes vom Druck

- - Vergasung von Braunkohle mit 0,2 m KOH; $T = 900^{\circ}\text{K}$
△ - Vergasung von Braunkohle mit Wasser; $T = 900^{\circ}\text{K}$
○ - Vergasung von Steinkohlenkoks mit 0,2 m KOH; $T = 1000^{\circ}\text{K}$
x - Vergasung von Steinkohlenkoks mit Wasser; $T = 1000^{\circ}\text{K}$.

ob ein Hydroxid oder ein Carbonat zugesetzt wird, da sich im Reaktor in jedem Fall das Gleichgewicht einstellt, zumal CO_2 Hauptbestandteil des entstehenden Gases ist.

Die übrigen untersuchten Salze wie NaCl , ZnCl_2 , FeCl_3 und NH_3 verdoppeln in etwa die Umsatzgeschwindigkeit bei sehr hohen Drücken. Kaliumsilikat inhibiert zumindest

in der eingesetzten Modifikation die Vergasungsreaktion. Es ist wahrscheinlich, daß die Salze, die im Wasserdampf gelöst sind, zum Teil dissoziiert sind. Ob die Alkali-
ionen das wirksame Substrat sind, kann anhand der vor-
liegenden Untersuchungsergebnisse nicht diskutiert werden. Die Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit der unter-
suchten Alkalien entspricht in etwa den Ergebnissen anderer Untersuchungen. So stellten z.B. Kröger und Melhorn [58] bei der Vergasung von reinem Graphit, der mit Alkalicarbo-
naten vermengt war, mit Wasserdampf fest, daß die Wirksam-
keit von Kalium- über Natrium und Rubidium- zu Lithium-
Carbonat abnimmt.

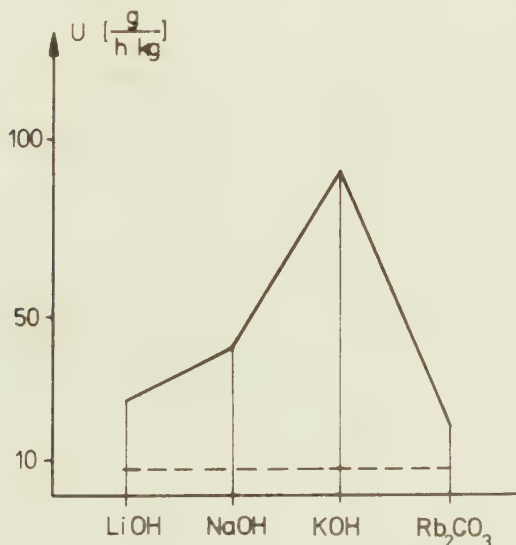


Abb. 33 Katalytische Aktivität verschiedener Lösungen bei der Vergasung von Steinkohlenkoks im Vergleich zu nichtkatalysierter Reaktion (unterbrochene Linie).

LiOH = 0,2 molar; NaOH = 0,2 molar;
KOH = 0,2 molar; Rb_2CO_3 = 0,022 molar.

Druck: 300 bar

Temperatur: 1000°K

Die katalytische Reaktionsbeschleunigung bei Druckerhöhung hängt offensichtlich mit der in der Gasphase gelösten Menge an Katalysator zusammen. In Abb. 34 sind die Umsätze von Steinkohlenkoks, der mit wässriger Kalilauge vergast worden ist, und die Konzentrationen der in der Gasphase gelösten Mengen an KOH gegen den Druck aufgetragen. Obwohl bei den Vergasungsversuchen die wässrige Kalilauge mehr KOH gelöst enthielt, als dem Sättigungswert in der Gasphase entspricht, darf man die Zunahme des Umsatzes mit dem Druck in erster Näherung auf die Löslichkeit von KOH in der Gasphase zurückführen. Sicherlich spielen noch andere Vorgänge eine Rolle, über die das vorliegende Versuchsmaterial noch keine schlüssige Aussage gestattet.

Die Effektivität des Katalysators scheint danach im Druckbereich von 70 bar bis 300 bar am größten zu sein. Während der gesamten Versuchsdauer ist kein Nachlassen der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Offensichtlich verläuft die Reaktion bezüglich des Kohlenstoffs nullter Ordnung. Zum anderen bewirkt der hochgespannte Wasserdampf ständig den Transport von Katalysatormaterial auf die sich infolge der Vergasung von Kohlenstoff immer wieder neu bildende Kohlenoberfläche. Gleichzeitig muß aus der Gasphase zusätzlich Katalysator in das Kohlekorn transportiert werden, da dort vermutlich eine Verarmung der aktiven Substanz durch Bindung an Aschebestandteile eintritt.

Der Alkaliverlust kann wahrscheinlich durch Kalkzusatz vermieden werden, da Calcium Alkali in den Verbindungen mit den Oxiden des Aluminiums und des Siliziums ersetzen kann. Positive Untersuchungsergebnisse in dieser Hinsicht erhielten bei der Wasserdampfvergasung unter Normaldruck Askey und Doble [59].

Die Vergasungsversuche mit Braunkohle sind in Abb. 35 zusammengefaßt, in welcher der Umsatz als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck aufgetragen ist. Dabei

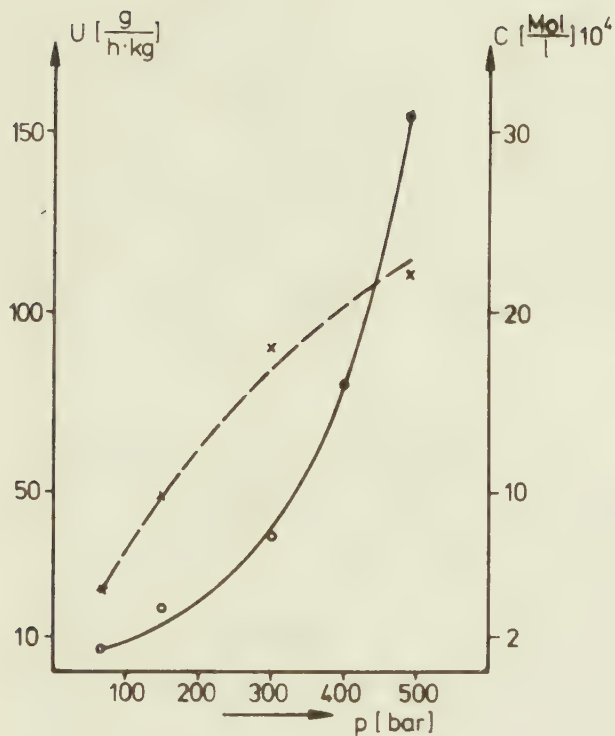


Abb. 34 Abhängigkeit des Umsatzes bei der Vergasung von Steinkohlenkoks bzw. der molaren Konzentrationen an KOH im Kondensat vom Druck bei einer Temperatur von 1000 °K.
 x - Umsatz mit 0,2 molarer KOH
 o - molare Konzentration an KOH im kondensierten Wasserdampf

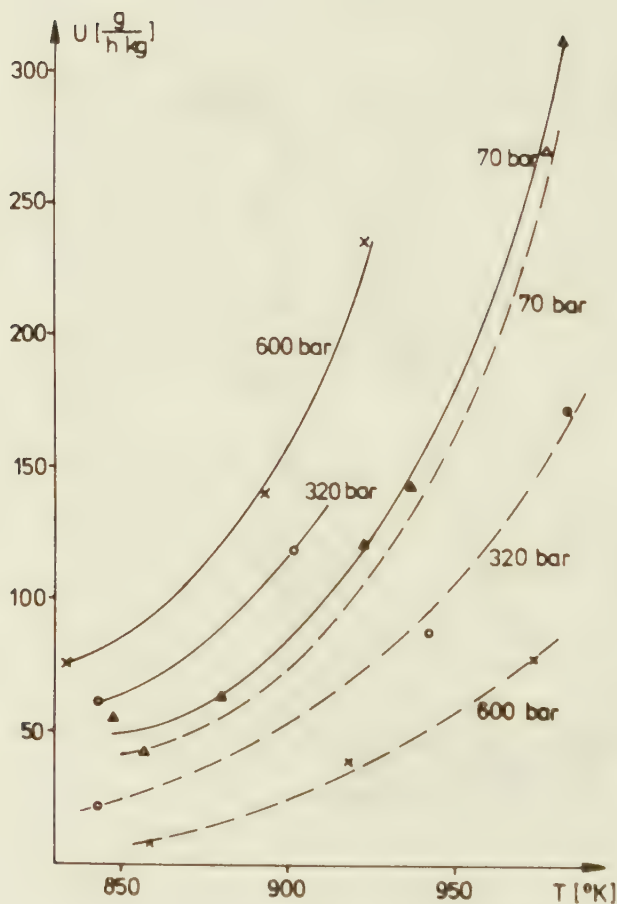


Abb. 35 Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bei der Vergasung von Braunkohle bei verschiedenen Drücken.

————— Vergasungsmittel : KOH 0,2 molar
 - - - - - Vergasungsmittel : reines Wasser

fällt auf, daß die 70 bar - Isobaren für reinen Wasserdampf und für den mit KOH beladenen Wasserdampf nur wenig voneinander abweichen. Mit wachsendem Druck nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bei Vergasung mit reinem Wasserdampf erheblich ab. Demgegenüber wird mit wachsendem Druck bei mit KOH beladenem Wasserdampf eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Gleichzeitig ist hervorzuheben, daß sich die Zusammensetzung des erzeugten Gases mit wachsendem Druck in dem Sinne ändert, daß weniger CO , dafür entsprechend mehr CO_2 und H_2 , sowie CH_4 gebildet werden. Man kann ablesen, daß z.B. bezogen auf gleiche Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung von KOH als Katalysator bei 320 bar die Reaktionstemperatur um etwa 60°K geringer sein kann.

Ein Blick auf die graphische Darstellung der Enthalpie zur Bildung des trockenen Gases aus Graphit und Wasserdampf bei Gleichgewichtseinstellung (Abb. 13) zeigt beispielsweise, daß die Enthalpien bei einer Vergasung bei 30 bar und 950°K gegenüber einer Vergasung 300 bar und 900°K von 900 kcal/Nm^3 auf unter 300 kcal/Nm^3 abnehmen. Das heißt aber, daß die Wärmebilanz des Reaktors sehr viel günstiger wird. Dieser Umstand ist besonders wichtig, wenn man daran denkt, die Vergasung nicht autotherm, sondern mit von außen zugeführter Kernreaktorwärme zu betreiben. Mit Verminderung des Wärmebedarfs wird auch die benötigte Austauschfläche herabgesetzt. Durch die Erhöhung des Reaktionsdruckes bei Verminderung der Reaktionstemperatur, die der Einsatz von Katalysatoren ermöglichen würde, könnten somit zwei Vorteile erzielt werden:

- a) Die Wärmeübertragungsflächen, die in einem Reaktor besonders kritisch sind, könnten wesentlich verkleinert werden.
- b) Die benötigte Reaktionstemperatur kann abgesenkt werden.

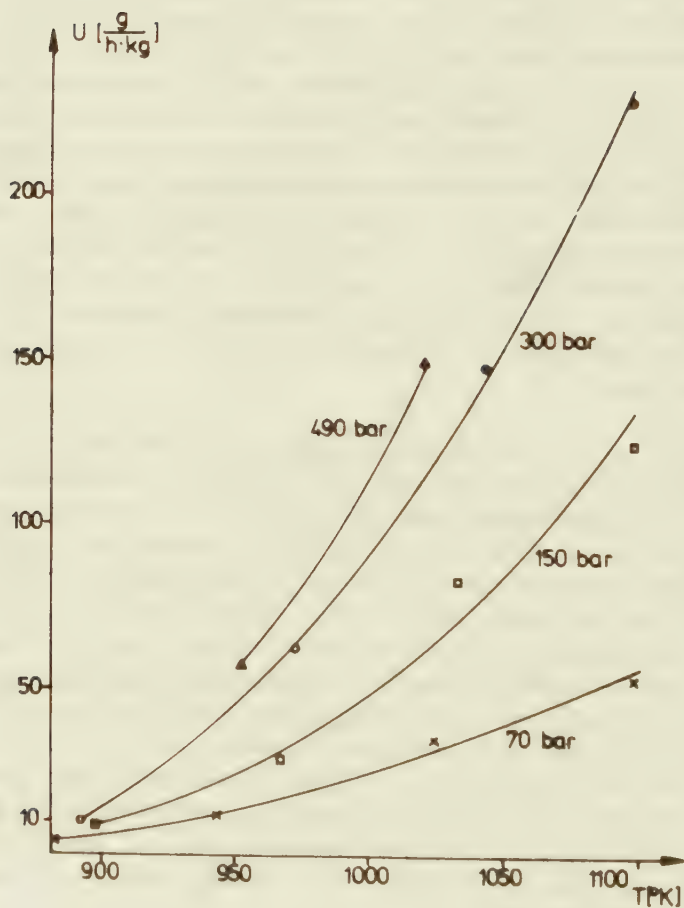


Abb. 46 Abhängigkeit der Umsatze von der Temperatur bei der Vergasung von Steinkohlenkoks bei verschiedenen Drücken.

Vergasungsmittel : KOH 0,2 molar

Aber auch für den autothermen Betrieb würde die bessere Enthalpiebilanz für den Vergaser Ersparnisse an Sauerstoff bringen und gleichzeitig spätere Kompressionsarbeit des Reinproduktes, das ja auf den Leitungsdruck von 70 bar der Fernleitung gebracht werden muß, ersparen. Man kann durch das Arbeiten unter Druck die Bildung von energiereichem Kohlenmonoxid umgehen. Die bei der Konvertierung des Kohlenmonoxids freiwerdenden Energien können nur bei tiefen Temperaturen zurückgewonnen werden und sind praktisch von keinem besonderen Wert.

Die für die Braunkohle angestellten Überlegungen treffen im wesentlichen auch für die Vergasung von Steinkohle zu (siehe Abb. 36). Hier dürfte die Absenkung der Temperaturen im Vergaser die Größe von 150°K erreichen.

Beispielsweise erniedrigt sich die Enthalpie zur Bildung des trockenen Gases aus Graphit und Wasserdampf bei Gleichgewichtseinstellung von 1420 kcal/Nm^3 bei 1100°K und 30 bar auf 450 kcal/Nm^3 bei 1000°K und 300 bar.

Ein katalytischer Einfluß des Materials des Reaktionsgefäßes liegt offensichtlich nicht vor. Bei der Verwendung von Kupferrohr bzw. Edelstahlrohr (Werkstoffnr. 4301) als Schutzmantel für das Reaktionsrohr wurde bei der Vergasung von Steinkohlenkoks bei gleichen Reaktionsbedingungen jeweils die gleichen Umsätze und Gaszusammensetzungen beobachtet.

Die Gleichgewichtszusammensetzungen, über deren Berechnung weiter oben berichtet wurde, wurden bei den beschriebenen Vergasungsversuchen auch nicht annähernd erreicht.

11. Fehlerbetrachtung.

Die Löslichkeit von Kaliumhydroxid in hochgespanntem Wasserdampf wurde im strömenden Versuch gemessen. Dabei bleibt ungewiß, wie weit der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Da man sich jedoch dem Gleichgewichtszustand von höheren Konzentrationen in Anwesenheit von Kristallisationskeimen nähert, sollten die ermittelten Werte nicht allzu weit vom Gleichgewicht entfernt sein. Aufgrund der Streuung der Meßergebnisse wird bei der Konzentrationsbestimmung im hohen Druckbereich ab 300 bar der Fehler auf maximal 10% und im darunterliegenden Druckbereich auf etwa bis zu 50% ansteigend geschätzt. Der Meßfehler bei der Temperaturmessung war kleiner als 3°K . Die Druckmeßgeräte wurden mit einer Druckwaage geeicht. Der Fehler in der Druckmessung beläuft sich auf höchstens 1%.

Bei den Vergasungsversuchen sind die Fehler in der Bestimmung des Umsatzes bei Versuchen, bei denen weniger als $10 \text{ g/h}\cdot\text{kg}$ umgesetzt wurden, verhältnismäßig groß. Sie beruhen vor allem auf der Unsicherheit der Gasmengenmessung bei sehr kleinen Raten. In den ungünstigsten Fällen wird eine Abweichung von 30% für möglich gehalten. Bei höheren Umsätzen verkleinert sich der Fehler in der Gasmengenmessung auf ca. 3%. Wegen der Temperaturschwankungen ist die Angabe über die mittlere Reaktionstemperatur während der Versuchsdauer von einigen Stunden bis auf etwa 5°K bis 10°K unsicher. Dies wirkt sich auf die Umsatzangabe mit einem möglichen Fehler von 6% bis zu 15% aus. Bei den Messungen der Gaskonzentrationen wurde bei H_2 , CH_4 und CO_2 eine Abweichung einer einzelnen Messung vom Mittelwert von bis zu 5%, bei CO und C_2H_6 wegen der sehr kleinen Konzentrationen bis zu 20% beobachtet.

12. Anhang

Abb. 17

p = 70 bar

T [°K]	c $\left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}}\right] \cdot 10^4$
858	0,9
900	0,5
932	1,1
988	0,7
1027	0,3
1084	0,2

p = 150 bar

T [°K]	c $\left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}}\right] \cdot 10^4$
843	4,5
896	2,7
921	3,2
990	2,7
1043	1,0
1066	1,6

p = 300 bar

T [°K]	c $\left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}}\right] \cdot 10^4$
844	13,1
915	11,2
973	7,3
1020	7,5
1059	4,9

p = 400 bar

T [°K]	c $\left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}}\right] \cdot 10^4$
838	31,7
860	27,1
908	23,0
960	20,1
999	14,9
1061	12,8

p = 490 bar

T [°K]	c $\left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}}\right] \cdot 10^4$
842	59,8
892	50,1
928	42,1
991	33,5
1031	28,7
1070	20,9

Abb. 18

Vergasungsmittel:
KOH 0,2 molar

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
846	55
880	65
933	120,5
982	310

Vergasungsmittel:
reines Wasser

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
858	42,5
937	143
977	269

Abb. 19

Vergasungsmittel:
KOH 0,2 molar

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
845	61
902	113

Vergasungsmittel:
reines Wasser

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
843	22
942	87
983	171

Abb. 20

Vergasungsmittel:
KOH 0,2 molar

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
854	74
902	130
954	289

Vergasungsmittel:
reines Wasser

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
859	8
918	39
973	78

Abb. 21

Vergasungsmittel:
KOH 0,2 molar

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
885	7,7
944	11,0
1028	34,8
1098	52,5

Vergasungsmittel:
dest. Wasser

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
933	1,5
978	5,7
1078	14,0

Abb. 22

Vergasungsmittel:

KOH 0,2 molar

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
898	8,9
968	28,8
1033	82,4
1098	123

Vergasungsmittel:

dest. Wasser

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
973	2,5
1053	18
1088	33,5

Abb. 23

Vergasungsmittel:

KOH 0,2 molar

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
893	10
973	62
1043	146,5
1098	227,9

Vergasungsmittel:

dest. Wasser

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
953	3,2
1008	9,5
1098	30

Abb. 24

Vergasungsmittel:

KOH 0,2 molar

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
953	56,7
1023	148,2

Vergasungsmittel:

dest. Wasser

T [°K]	U [$\frac{\text{g}}{\text{h kg}}$]
949	2,5
1001	8

Abb. 25

Vergasungsmittel:

NaOH 0,2 molar

p [bar]	T [°K]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
150	963	8,3
150	1043	38,1
300	943	12,8
300	1023	42,3

Vergasungsmittel:

dest. Wasser

p [bar]	T [°K]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
150	923	0,7
150	973	2,5
150	1053	18
300	953	3,2
300	1008	9,5
300	1078	30

Abb. 26

Vergasungsmittel:

LiOH 0,2 molar

T [°K]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
938	9,7
1023	36,2

Vergasungsmittel:

dest. Wasser

T [°K]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
953	3,2
1008	9,5
1078	30

Abb. 27

Vergasungsmittel:

Rb₂CO₃ 0,022 molar

T [°K]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
943	7,5
1028	27,9

Vergasungsmittel:

dest. Wasser

T [°K]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
953	3,2
1008	9,5

Abb. 28

Vergasungsmittel: dest. Wasser

Kohle mit Silikat
überschichtet

ohne Silikat

T [°K]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
943	1,5
1023	10,7

T [°K]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
953	3,2
1008	9,5

Vergasungsmittel: KOH 0,2 molar

Kohle mit Silikat überschichtet

T [°K]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
978	0,6
1028	1,3

Abb. 29

p = 300 bar

w [cm/sek]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
0,22	29,5
0,78	59,5
1,51	95

p = 490 bar

w [cm/sek]	U [$\frac{g}{h \cdot kg}$]
0,17	59
0,87	148,3

Abb. 30

p = 300 bar

w [cm/sek]	Vol% H ₂	Vol% CH ₄	Vol% CO	Vol% CO ₂
0,22	63	2,2	1,3	33,5
0,78	64,5	1,6	1,2	32,7
1,51	65	1,1	0,9	33

p = 490 bar

w [cm/sek]	Vol% H ₂	Vol% CH ₄	Vol% CO	Vol% CO ₂
0,17	58	6,6	0,9	34,5
0,87	64	2,3	0,5	33,2

Abb. 31

Schütthöhe: 52 cm

$c_{\text{KOH}} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right]$	$U \left[\frac{\text{g}}{\text{h kg}} \right]$
0,002	28
0,01	57,5
0,05	88,4
0,2	120,1

Schütthöhe: 13 cm

$c_{\text{KOH}} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right]$	$U \left[\frac{\text{g}}{\text{h kg}} \right]$
0,002	72,6
0,02	96,4
0,2	120

13. Literaturverzeichnis

1. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie
Band 10 München 1958
2. F.van Zeggeren, S.H. Storey, The computation
of chemical equilibria, Cambridge 1970
3. C. Kröger, Angew. Chemie, 52 (1939) 6, 129
4. E. Wicke, M. Rossberg, Z. f. Elektrochemie,
57 (1953) 8, 641
5. J. Gadsby, K.W. Sykes, F.J. Long, C.N.
Hinshelwood, J. Chim. Phys., 47 (1950), 361
6. R.F. Strickland-Constable, Trans. Farad. Soc.,
43 (1947), 769
7. L. Meyer, Trans. Farad. Soc., 34 (1938), 1056
8. V. Sihvonen, Brennstoffchemie, 17 (1936), 281
9. D. Hebden, R.F. Edge, K.W. Foley, Gas Council
Res. Comm. GC 14 (1954)
10. Dent, Bericht B1 int. Tagung Kohlevergasung
Lüttich Mai 1954
11. C.W. Zielke, F. Gorin, Ind. a. Eng. Chem.,
49 (1957) 3, 396
12. P.D. Becker, Dissertation Karlsruhe 1956
13. K. Hedden, G. Mienkiena, Brennstoffchemie,
46 (1965) 11, 22
14. K.H. Osthaus, VGB Kraftwerkstechnik, 54 (1974) 4,
221
15. W.W. Bodle, K.C. Vygaz, the Oil and Gas Journal,
72 (1974) 34, 73
16. H.W. v.Gratkowski, Erdöl u. Kohle, 28 (1975) 2, 81

17. R.F. Detman, gas wärme international, 23 (1974) 8, 301
18. H. Just, Erdöl u. Kohle, 7 (1954), 14
19. G. Baron, Chemie-Ing. Techn., 46 (1974) 22, 944
20. O. Hubmann, Brennstoff-Chemie, 40 (1959) 3, 65
21. H. Weittenhiller, Brennstoff-Chemie, 40 (1959) 3, 73
22. H. Pichler, Brennstoff-Chemie, 40 (1959) 3, 71
23. K.H. Lauer, gwf-gas/erdgas, 116 (1975) 1, 25
24. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie Ergänzungsband, München 1970
25. W. Peters, Erdöl u. Kohle, 27 (1974) 9, 507
26. K.H. van Heek, H. Jüntgen, W. Peters, Erdöl u. Kohle, 26 (1973) 12, 701
27. H. Jüntgen, K.H. van Heek, J. Klein, Chemie-Ing. Techn., 46 (1974) 22, 937
28. C.A. Jacobson, Encyclopedia of Chemical Reactions, New York, Vol.I (1946), Vol.IV (1951), Vol.VII (1958), Vol.IX (1961)
29. F.H. Franke, M. Meraikib, J. Nefedow, Erdöl u. Kohle, 24 (1971) 2, 94
30. E. Schmidt, VDI Wasserdampfataeln, Berlin 1960
31. G.C. Kennedy, W.L. Knight, W.T. Holser, Amer. J. Sci., 256 (1958), 590
32. W.T. Holser, G.C. Kennedy, Amer. J. Sci., 256 (1958), 744
33. W.T. Holser, G.C. Kennedy, Amer. J. Sci., 257 (1959), 71
34. J.K. Fogo, S.W. Benson, C.S. Copeland, J. chem. Physics, 22 (1954), 208
35. J.G. Kirkwood, J. chem. Physics, 7 (1939), 911

36. E.U. Franck, Z. Physik. Chem. N.F., (1956) 8, 107
37. A.S. Quist, W.L. Marshall, J. physic. Chem.,
69 (1965), 3165
38. K. Tödheide, Ber. d. Bunsenges., 70 (1966) 9/10, 1022
39. E.U. Franck, Angew. Chem., 73 (1961) 10, 309
40. G.W. Morey, Econ. Geol., 52 (1957), 225
41. G.W. Morey, J.M. Hesselgesser, Econ. Geol.,
46 (1951), 821
42. G.W. Morey, J.M. Hesselgesser, Trans. of the ASME,
73 (1951) 865
43. R.A. Laudise, R.A. Sullivan, Chem.Engng. Progr.,
55 (1959), 55
44. S. Sourirajan, G.C. Kennedy, Amer. J. Sci.,
260 (1962), 115
45. G. Ritzert, E.U. Franck, Ber. d. Bunsenges.,
72 (1968) 7, 798
46. E.U. Franck, Z. Physik. Chemie N.F., (1956) 8, 192
47. E.U. Franck, Z. Physik. Chemie N.F., (1956) 8, 92
48. E.U. Franck, Ber. d. Bunsenges., 73 (1969) 2, 135
49. E.U. Franck, Z. Physik. Chemie N.F., (1956) 6, 345
50. K. Jasmund, Heidelb. Beitr. Mineralog. Petrogr.,
3 (1952), 380
51. S. Peter, H. Wenzel, Chemie-Ing. Techn.,
45 (1973) 9/10, 573
52. Wenzel Privatmitteilung 1975
53. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds,
D.R. Stull, E.F. Westrum jr., G.C. Sinke,
New York 1969
54. B. Neumann, A. van Ahlen, Brennstoff-Chemie,
15 (1934), 61

55. W.K. Lewis, E.R. Gilliland, H. Howard,
Ind.a. Eng. Chem., 45 (1953) 8, 1697
56. Ruhrkohlenhandbuch 4.Auflage, Essen 1954
57. W. Luyken, E. Bierbrauer, Arch. Eisenhüttenwes.,
4 (1934), 565
58. C. Kröger, G. Melhorn, Brennstoff-Chemie,
19 (1938), 157
59. A. Askey, U.H. Doble, Fuel Sci. Pract.,
14 (1935), 197

LEBENS LAUF

Name : Günther Woyke

geboren am : 31. 10. 1945

in : Rosenheim / Inn

Eltern : Günther Woyke, Angestellter
Mathilde Woyke, Hausfrau

Familienstand : verheiratet

Konfession : römisch - katholisch

Schulen : Volksschule Brannenburg/Inn, 1951-1956
Finsterwalder-Gymnasium Rosenheim/Inn
1956-1966, Abitur

Wehrdienst : Bundesgrenzschutz, 1966-1967

Studium : Universität Erlangen-Nürnberg
Chemieingenieurwesen, 1967-1975,
Diplomingenieur 1972

